



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

S. M. Hilgare.



a man - a brof. Hitzend,
Kunne - rye
L. Gander

Hilgard

TRAITÉ D'ANALYSE
DES
MATIÈRES AGRICOLES

1

2

3

4

5

6

TRAITÉ D'ANALYSE
DES
MATIÈRES AGRICOLES

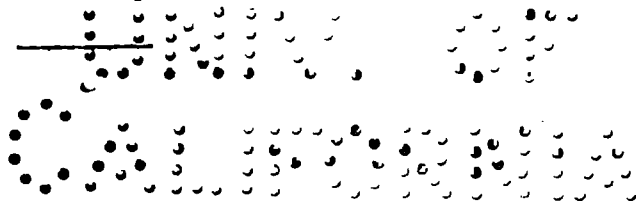
Sols. — Eaux. — Amendements. — Engrais
Principes immédiats des végétaux. — Fourrages. — Boissons
Fumier. — Excréments. — Laine. — Produits de la laiterie.

PAR

L. GRANDEAU

Directeur de la Station agronomique de l'Est
Professeur à l'École forestière et à la Faculté des sciences de Nancy
Membre du conseil de la Société des agriculteurs de France.

AVEC 46 FIGURES DANS LE TEXTE
ET 51 TABLEAUX POUR LE CALCUL DES ANALYSES



PARIS

BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}

LIBRAIRES-ÉDITEURS

5, rue des Beaux-Arts, 5

LIBRAIRIE AGRICOLE

DE LA MAISON RUSTIQUE

26, rue Jacob, 26

1877

E. W. Hilgard

AGRIC-1
LIBRARY

to vml
AIAAOSUJAO

AVANT-PROPOS.

Nos connaissances en chimie agricole reposent entièrement sur l'analyse. Seule, la balance peut nous révéler la nature des transformations, si mal connues encore, que subit la matière minérale pour perpétuer es êtres vivants à la surface du globe. La chimie analytique, appliquée à l'examen des plantes et des animaux, à l'étude des milieux où ils naissent, se développent et meurent, air, sol et eau, doit donc être considérée comme une des branches les plus fécondes et plus solides de nos connaissances en agriculture. La reconstitution du haut enseignement agricole, en France, idant avec l'extension que prennent, en France, présentement, sous un petit volume, l'ensemble des méthodes d'analyse des matières agricoles, me fait espérer qu'un ouvrage favorablement accueilli par les jeunes chimistes qui tournent leurs études du côté des applications à l'agriculture. Je pense, en outre,

415373

répondre au désir exprimé si fréquemment dans le sein de la Société des agriculteurs de France, en essayant de combler une lacune importante de notre littérature scientifique, par la publication d'un traité spécial, présentant un exposé méthodique des procédés d'analyse du sol, des engrais, des produits végétaux et animaux.

Je me suis efforcé, mettant à profit l'expérience acquise par dix années d'étude approfondie des problèmes chimiques qui se rattachent à la production agricole, de résumer, pour chaque cas particulier, les méthodes sûres, dans les résultats desquelles une pratique, déjà longue, m'a donné une confiance basée sur de nombreuses vérifications personnelles.

L'index placé en tête de ce volume me dispense d'indiquer, même sommairement, les sujets qui y sont traités; mais je tiens à signaler les emprunts faits aux ouvrages étrangers et la part si large qu'a prise à mon œuvre mon cher et savant ami Th. Schloësing, directeur de l'École d'application des manufactures de l'État, professeur au Conservatoire des arts et métiers et à l'Institut agronomique.

J'ai fait aux travaux des directeurs des Stations allemandes, et notamment à ceux des professeurs Wolff, Henneberg, Stohmann, etc..., de fréquents emprunts; mais la partie vraiment originale de ce

AVANT-PROPOS.

traité est la publication des méthodes si ingénieuses et si précises imaginées par Th. Schloesing, et nées jusqu'ici, pour la plupart, seulement des efforts de l'éminent professeur de l'École des Tabacs et du Conservatoire.

Mes lecteurs partageront, j'en suis certain, les sentiments de gratitude que je me plais à témoigner publiquement à mon savant ami, pour la libéralité avec laquelle il a mis à ma disposition toutes ses notes, ses cours et quelques rédactions que sa regrettable destination lui faisait garder depuis longtemps dans les cartons de l'École d'application.

Je remercie aussi cordialement mon cher et illustre maître M. Henri Sainte-Claire Deville, de l'autorisation qu'il m'a donnée de faire connaître les élégantes méthodes d'analyse des eaux, des calcaires, empruntées à ses conférences d'analyse à l'École normale supérieure, restées jusqu'alors inédites.

J'espère que les directeurs des Stations agricoles françaises et étrangères, au nombre desquels j'ai l'honneur de compter déjà plusieurs élèves formés dans mon laboratoire, trouveront dans cet ouvrage écrit en grande partie à leur intention, un guide sûr et précis pour leurs travaux.

Je serai très-reconnaissant à ceux de mes lecteurs qui voudront bien me signaler les erreurs et les inexactitudes.

titudes qu'ils constateraient dans les procédés que j'indique, ainsi que les méthodes qui leur paraîtraient préférables à celles auxquelles je me suis arrêté. Je m'empresserai, le cas échéant, de profiter de tous les éclaircissements et rectifications que voudraient bien m'adresser les hommes compétents, certains à l'avance de l'accueil reconnaissant réservé par moi à leurs communications.

L. GRANDEAU.

Station agronomique de l'Est,

Novembre 1876.

INDEX

	Pages.
AVANT-PROPOS	v-viii

CHAPITRE I^{er}. — MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE.

I. — REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

1. — Importance du choix des méthodes	1
2. — But à atteindre	2
3. — Plan général	3

II. — DOSAGE DE L'EAU ET DE LA SUBSTANCE SÈCHE.

4. — Procédés divers de dessiccation	4
5. — Dessiccation à l'air libre.	5
6. — Dessiccation à froid dans le vide	5
7. — Dessiccation à 100°.	6
8. — Dessiccation au-dessus de 100°.	6
9. — Dessiccation dans un courant gazeux au-dessous de 100° ou à 100°.	7
10. — Dosage de la substance sèche.	7

III. — PRÉPARATION ET DOSAGE DES CENDRES.

11. — Méthode de Schloësing.	7
12. — Description de l'appareil.	8
13. — Marche de l'opération	10
14. — Incinération du bois.	11

IV. — DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

	Pages.
15. — Dosage sommaire	12
16. — Méthode de Schloësing	12
17. — Description de l'appareil	13
18. — Montage de l'appareil	14
19. — Marche de l'analyse	14
20. — Mesure de l'acide carbonique et de l'azote	18
21. — Dosage de l'hydrogène	20
22. — Pesée des cendres	20
23. — Poids de l'oxygène	20

V. — DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA CHAUX SODÉE.

24. — Composés azotés à doser	21
25. — Dosage de l'azote par la chaux sodée	21
a) Préparation de la matière	21
b) Traitement préalable de la matière	22
26. — Principe de la méthode	22
27. — Description de l'appareil	24
28. — Appareil modifié	26
29. — De la valeur de la méthode	27

VI. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE.

30. — Méthode de Th. Schloësing	31
31. — Principe de la méthode rigoureuse	32
32. — Préparation du chlorure de fer	33
33. — Description de l'appareil	33
34. — Marche de l'analyse	34
35. — Remarques importantes	38
36. — Modification au procédé	39
37. — Dosage de l'acide nitrique à l'état de bioxyde d'azote .	40
38. — Principe de la méthode	41
39. — Description de l'appareil	43
40. — Cuve à eau	46
41. — Préparation des liqueurs	47
a) Liqueurs normales	47
b) Solution à analyser	49

VII. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

	Pages.
42. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.	52
43. — Description de l'appareil	53
44. — Marche de l'analyse	54
45. — Préparation des liqueurs titrées d'acide sulfurique et de soude	55
a) Titrage par le carbonate de chaux.	56
b) Titrage par la chaux pure	58
c) Titrage par la soude	60
46. — Procédé de Th. Schloësing (dosage de l'ammoniaque) .	61
47. — Description de l'appareil	63

VIII. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE.

48. — Principe de la méthode.	63
49. — Description de l'appareil	63
50. — Marche de l'analyse	65
51. — Dosage de l'acide carbonique dans le sol.	68

IX. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

52. — Importance du dosage exact de l'acide phosphorique .	68
53. — État de l'acide phosphorique dans les matières agricoles	69

A. — Dosage rigoureux de l'acide phosphorique.

54. — Méthode de Schloësing.	70
55. — Principe de la méthode	70
56. — Dose du silicate de fer à employer	71
57. — Fusion de la matière avec le silicate.	72
58. — Analyse d'une fonte	73
59. — Description de l'appareil.	74
60. — Marche de l'analyse	75
61. — Dosage des métalloïdes autres que le carbone.	79
62. — Dosage du soufre	80
63. — Dosage du phosphore et de l'arsenic.	80
64. — Dosage du silicium	81
65. — Dosage du carbone.	81
66. — Fabrication des creusets brasqués.	82

B. — Dosage de l'acide phosphorique par le molybdate.

	Pages.
67. — Dosage rapide de PhO^5	84
68. — Marche de l'analyse, précautions à observer	84

C. — Dosage de l'acide phosphorique en présence du fer seul.

69. — Par le nitrate de fer titré.	87
--	----

D. — Dosage de l'acide phosphorique par l'urane.

70. — Principe de la méthode.	88
71. — Titrage de la solution uranique.	89
72. — Marche d'un essai.	90

E. — Dosage de l'acide phosphorique en l'absence du fer et de l'alumine.

73. — Dosage de PhO^5 à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.	92
---	----

F. — Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

74. — Principe de la méthode	93
--	----

X. — DOSAGE DE LA POTASSE.

75. — État de la potasse dans les matières agricoles	95
76. — Procédés de dosage	95
77. — Dosage à l'état de chloro-platinate	96
78. — Dosage à l'état de perchlorate de potasse	96
79. — Préparation de l'acide perchlorique et du perchlorate d'ammoniaque	97
1° <i>Perchlorate de potasse</i>	97
2° <i>Transformation du perchlorate de potasse en perchlorate d'ammoniaque</i>	98
3° <i>Transformation du perchlorate d'ammoniaque en acide perchlorique</i>	99
80. — Séparation de la potasse par l'acide perchlorique	99

XI. — DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

81. — Principe de la méthode.	100
82. — Description de l'appareil	101

**XII. — ANALYSE DES MATIÈRES SILICATÉES. — MÉTHODE
DE LA VOIE MOYENNE.**

	Pages.
83. — But de la méthode	101
84. — Principes généraux de la méthode	101
85. — Réactifs de la voie moyenne	105
86. — Acide nitrique	105
87. — Nitrate d'ammoniaque.	107
88. — Acide sulfurique.	107
89. — Acide chlorhydrique.	108
90. — Acide oxalique	108
91. — Analyse des silicates.	109
92. — Attaque par la chaux	110
93. — Fusion du silicate.	112
94. — Dissolution du silicate	112
95. — Séparation et dosage de la silice et de l'oxyde de man- ganèse.	114
96. — Séparation du fer et de l'alumine.	115
97. — Séparation du fer et du manganèse	118
98. — Vérifications	119
99. — Dosage de la chaux.	119
100. — Dosage de la magnésie et du manganèse.	120
101. — Dosage de la potasse et de la soude.	121
102. — Vérifications	122

XIII. — FOURS A HAUTE TEMPÉRATURE.

103. — Four Schloësing à air et à gaz	123
104. — Four Leclerc et Forquignon.	126

CHAPITRE II. — ANALYSE DES SOLS, DES AMENDEMENTS ET DES EAUX

I. — ANALYSE DES SOLS. — PRISE DES ÉCHANTILLONS.

105. — Importance de l'analyse des sols	129
106. — Des méthodes à employer.	130
107. — Opérations préliminaires.	130
1° Prise des échantillons.	131
2° Examen des conditions générales du sol. — Renseignements généraux à recueillir sur place.	133

II. — ANALYSE MÉCANIQUE DU SOL.

	Pages.
108. — Préparation de la terre.	131
109. — Détermination du poids du litre.	133
110. — Séparation des éléments du sol par ordre de grosseur.	135

III. — ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DU SOL.

111. — Imperfections des méthodes en usage.	137
112. — Méthode de Schloësing.	138
113. — Précaution importante.	138
114. — Dosage de l'eau.	138
115. — Dosage du calcaire et du sable.	139
116. — Dosage de l'argile.	141
117. — Dosage de la matière noire.	142

IV. — ANALYSE CHIMIQUE DU SOL.

118. — Éléments à doser	142
119. — Dosage de l'acide phosphorique total	144
120. — Dosage de PhO^5 combiné à la matière organique	147
a) Préparation de la terre.	147
b) Dosage de la matière noire	148
121. — Dosage de la chaux	150
122. — Dosage de la magnésie et de la potasse	150
123. — Dosage de l'azote total	152
124. — Dosage de l'ammoniaque et de l'acide nitrique	152
125. — Dosage approximatif de l'ammoniaque	152
126. — Méthode de Schloësing pour le dosage de l'ammoniaque	154
127. — Dosage de l'acide nitrique dans les sols	156

V. — ANALYSE DES ARGILES ET DE LA PARTIE DU SOL
INSOLUBLE DANS LES ACIDES.

128. — Utilité de ces analyses.	159
129. — Attaque par la chaux.	159
130. — Attaque par l'acide sulfurique	159
131. — Dosage de l'eau et des matières volatiles	160
132. — Dosage du carbonate de chaux	161
133. — Attaque de l'argile	161

	Pages.
134. — Dosage de la silice et du titane.	162
135. — Dosage de l'alumine, du fer et des alcalis	162
136. — Dosage du soufre	161
137. — Recherche et dosage du vanadium	161
138. — Dosage du fer dans le kaolin et dans l'alun.	165
139. — Titrage du sulfure de sodium.	166

VI. — ANALYSE DES MATIÈRES CALCAIRES.

140. — Matières à analyser	167
--------------------------------------	-----

A. — Analyse du sulfate de chaux (gypse et plâtre).

141. — Dosage de l'eau	167
142. — Dosage des matières étrangères, sable, etc.	167
143. — Dosage de la chaux et de la magnésie.	168
144. — Dosage de l'acide sulfurique et de la silice.	168
145. — Dosage de la potasse et de la soude.	168

B. — Analyse complète d'un calcaire.

146. — Examen préalable des calcaires.	168
147. — Analyse élémentaire d'un calcaire.	171
148. — Analyse immédiate des calcaires.	171
a) Recherche et dosage des matières volatiles	171
b) Matières carbonatées	171
149. — Examen de l'argile et de la matière étrangère autre que les carbonates	177
150. — Dosage de l'acide carbonique dans les calcaires.	178

C. — Analyse de la chaux destinée au chaulage.

151. — Dosage de la chaux libre	180
---	-----

D. — Analyse des écumes de défécation.

152. — Dosage de l'eau et de la chaux.	181
153. — Dosage de l'acide phosphorique.	182
154. — Dosage de la potasse.	182
155. — Dosage de l'azote	182

156. — E. — Analyse d'une marne.	182
--	-----

**VII. — RECHERCHE DES PRINCIPES NUISIBLES
A LA FERTILITÉ DES SOLS.**

	Pages.
157. — Causes de stérilité du sol	183
158. — Acidité du sol et sels de protoxyde de fer	184
159. — Sel marin	184
160. — Sulfure de fer.	185

VIII. — ANALYSE DES EAUX.

161. — Méthode générale.	186
----------------------------------	-----

A. — Analyse des gaz.

162. — Dosage des gaz. — Eaux non sulfureuses	186
163. — Dosage de l'acide sulfhydrique libre et combiné	188

B. — Analyse des matières solides.

164. — Analyse sommaire.	190
165. — Analyse complète	192
166. — Analyse du premier dépôt	194
167. — Dosage de la silice.	195
168. — Séparation et dosage de l'alumine et du sesquioxyde de fer.	195
169. — Séparation de la chaux et de la magnésie	197
170. — Analyse du deuxième dépôt	197
171. — Dosage de la chaux et de l'acide sulfurique	198
172. — Dosage de la magnésie.	199
173. — Analyse du troisième dépôt	200
174. — Dosage du chlore	201
175. — Dosage de l'acide sulfurique	201
176. — Dosage de la chaux, du sesquioxyde de fer et de l'alumine	201
177. — Dosage de la soude et de la potasse	202
178. — Dosage de la magnésie	202
179. — Dosage de l'ammoniaque	203
180. — Préparation du tournesol.	205
1 ^o <i>Traitement par l'eau</i>	205
2 ^o <i>Traitement par la chaux.</i>	205
181. — Recherches des traces d'ammoniaque dans l'eau.	206
a) Marche de l'opération.	206
b) Préparation du réactif de Nessler	207

	Pages.
182. — Recherche et dosage de l'acide nitrique	207
183. — Recherche et dosage des nitrites	208
a) Préparation du réactif de Tromsdorff	208
b) Dosage des nitrites dans l'eau	209
184. — Dosage des matières organiques	209
185. — Dosage de l'acide phosphorique	210

IX. — DÉTERMINATION DU TITRE HYDROTIMÉTRIQUE.

186. — Principe et valeur de la méthode	211
187. — Préparation et titrage de la solution de savon	212
188. — Titrage d'une eau	213

CHAPITRE III. — ANALYSE DES ENGRAIS INDUSTRIELS.

I. — REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

189. — Les engrais industriels	215
190. — Renseignements à demander aux expéditeurs	216

II. — DE L'ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS A ANALYSER.

191. — Importance de cette opération	221
192. — Échantillonnage de l'engrais	221
a) Engrais homogènes en poudre	222
b) Engrais plus ou moins pulvérulents provenant de mélanges de sels ou de matières diverses.	222
c) Engrais non pulvérulents	222
193. — Prise d'essai pour les dosages	223
a) Engrais pulvérulents	223
b) Engrais non pulvérulents	223
194. — Des quantités d'engrais à employer pour les différents dosages	224

III. — CLASSIFICATION DES ENGRAIS INDUSTRIELS.

195. — Principes constituants des engrais industriels	225
196. — Classification des engrais industriels	226

IV. — ANALYSE DES ENGRAIS AZOTÉS.

A. — Engrais à azote insoluble ou organique.

197. — Débris de chair et sang desséchés. — Déchets de laine, de drap, de cuir et de corne	228
--	-----

	Pages.
198. — Attaque par l'acide sulfurique	228
a) Sang desséché, chair, tendons, cuir, corne, poils.	228
b) Déchets de drap et chiffons de laine	231
199. — Dosage de la potasse et de l'acide phosphorique	232
B. — Engrais à azote soluble.	
200. — Sulfate d'ammoniaque	233
201. — Nitrates de potasse et de soude	235
V. — ANALYSE DES ENGRAIS PHOSPHATÉS.	
I — PHOSPHORITES. — COPROLITHES.	
202. — Dosages à effectuer	236
203. — Dosage de l'acide phosphorique.	237
204. — Dosage de l'acide carbonique	237
II. — PHOSPHATE PRÉCIPITÉ. — NOIR D'OS. — CENDRE D'OS.	
205. — Dosage de l'acide phosphorique total	238
206. — Dosage de l'acide soluble dans le citrate.	238
VI. — ENGRAIS PHOSPHATÉS ET AZOTÉS.	
I. — POUDRE D'OS. — TOURNURE D'OS. — NOIR DES RAFFINERIES.	
207. — État naturel	238
208. — Dosage de l'acide phosphorique total	239
209. — Tournure d'os grossière	239
210. — Dosage de l'azote	239
II. — SUPERPHOSPHATES. — PHOSPHO-GUANO. — GUANO DISSOUS, ETC.	
211. — Nature diverse de ces engrais.	240
1 ^{er} cas. <i>Superphosphates exempts d'alumine et de fer.</i>	241
212. — Dosage de l'acide phosphorique soluble	242
213. — Dosage du rétrogradé et de l'insoluble.	242
214. — Remarque importante sur le dosage par l'oxalate.	243
215. — Dosage de l'azote	243
2 ^e cas. <i>Superphosphates riches en fer et en alumine</i>	243
216. — Dosage de l'acide soluble.	244
217. — Dosage du rétrogradé et de l'insoluble.	244
III. — GUANO DU PÉROU.	
218. — Caractères du guano pur.	245
219. — Analyse du guano.	246
220. — Analyse complète du guano	247

IV. — POUDRETTE, TOURTEAUX DE POISSON, DE COLLE, ETC.

221. — Dosages à effectuer	218
222. — Dosage de l'azote	218
223. — Dosage de l'acide phosphorique	219
224. — Dosage de la potasse	219

VII. — ENGRAIS PHOSPHATÉS ET POTASSIQUES.

Cendres de bois, de houille, de tourbe.

225. — Cendres de bois brutes.	219
a) Dosage de la potasse.	250
b) Dosage de l'acide phosphorique	250
226. — Cendres lessivées	250

VIII. — ENGRAIS POTASSIQUES.

Sels de Stassfurt. — Salins du Midi. — Salins de betterave. —
Chlorure et carbonate de potasse.

227. — Méthode de Stohmann:	251
228. — Traitement des résidus de platine.	252
229. — Présence du chlorure de magnésium.	253

IX. — ANALYSE DES ENGRAIS COMPLEXES.

230. — Composition hypothétique de l'engrais	253
231. — Marché à suivre pour l'analyse	254

A. — Dosage des matières solubles dans l'eau.

232. — Dosage de l'ammoniaque.	254
233. — Dosage de l'acide nitrique	254
234. — Dosage de l'acide phosphorique soluble	255
235. — Dosage de la potasse	255

B. — Dosage des matières insolubles dans l'eau.

236. — Dosage de l'azote	255
237. — Dosage de l'acide phosphorique insoluble.	256
238. — Dosage de PhO^5 soluble dans le citrate.	256

**CHAPITRE IV. — ANALYSE DES VÉGÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX
PRODUITS.**

I. — ANALYSE IMMÉDIATE DES VÉGÉTAUX.

	Pages.
239. — Remarques générales.	257
240. — Des principes immédiats des végétaux.	257

A. — Analyse complète du tabac.

241. — Substances à doser	258
242. — Nicotine	259
243. — Dosage des acides malique et citrique.	262
244. — Principe de la méthode	262
245. — Séparation des deux acides.	263
246. — Dosage de l'acide malique	266
247. — Extraction des acides malique et citrique	267
248. — Acide acétique	270
249. — Corps gélatineux	273
250. — Acide pectique.	273
251. — Pectose.	275
252. — Pectine	276
253. — Acide pectique et pectose.	276
254. — Acide pectique, pectose et pectine.	277
255. — Sucre.	278
256. — Amidon.	278
257. — Cellulose	280
258. — Principes solubles dans l'éther	280
259. — Matières azotées.	281
260. — Analyse immédiate du tabac.	281
261. — Humidité.	281
262. — Ordre des analyses	282

B. — Composition du tabac.

263. — Principes immédiats dosés dans le tabac	283
--	-----

C. — Dosage et séparation de l'acide tartrique.

264. — Acide tartrique	281
265. — Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide oxalique .	281
266. — Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide malique .	285

	Pages.
267. — Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide citrique. . .	285
268. — Séparation des acides oxalique, malique, citrique et tartrique.	285

D. — Dosage du tannin.

Méthode de Müntz et Ramspacher.

269. — Principe de la méthode.	286
270. — Description de l'appareil	287
271. — Marche d'un essai	290
272. — Graduation du tannomètre	292
273. — Vérification du procédé.	295
274. — Conclusion	298

E. — Analyse des cendres végétales.

Méthode de Schlœsing.

275. — Substances à doser	299
276. — Dosage de l'acide carbonique	300
277. — Dosage du chlore.	300
278. — Dosage de la silice et du sable.	301
279. — Dosage du fer et de l'acide phosphorique.	301
280. — Dosage de l'acide sulfurique et de la chaux	302
281. — Dosage de la magnésie et du manganèse	303
282. — Méthode de A. Leclerc.	303
283. — Dosage de la potasse et de la soude	307

II. — ANALYSE IMMÉDIATE DES FOURRAGES.

Méthode de Weende.

I. — Fourrage vert. — Foin. — Paille.

284. — Substances à doser.	308
285. — Prélèvement de l'échantillon	308
286. — Détermination de l'eau et de la substance sèche. . . .	308
287. — Teneur en cendres	309
288. — Dosage de la cellulose brute.	309
a) Préparation de l'échantillon	309
b) Dosage de la cellulose	310
289. — Méthode de Schulze.	312
290. — Dosage de la matière protéique	313
291. — Dosage des matières grasses.	314

	Pages.
292. — Détermination des matières solubles dans l'eau	315
293. — Dosage direct des matières solubles	316
294. — Dosage des cendres des matières solubles:	316
295. — Dosage des matières protéiques solubles	317
296. — Dosage du sucre de glucose, de canne et des matières gommeuses:	317
297. — Dosage de l'ammoniaque et de l'acide nitrique	317
298. — Liqueur titrée de coralline	318

II. — Grains et graines. — Tourteaux. — Pain. — Sons, etc.

299. — Détermination des principes immédiats.	319
300. — Dosage des principes solubles dans l'eau	319
301. — Dosage de l'amidon	321

III. — Betteraves à sucre. — Betteraves fourragères. — Turneps. — Sorgho. — Canne à sucre, etc.

302. — Choix de la méthode analytique	321
303. — Détermination par la densité du taux de substance sèche et du sucre.	322
— Table de Krockner pour le dosage du sucre dans la bet- terave	323
304. — Détermination du sucre par la densité du jus	324
305. — Méthode chimique de dosage du sucre	325
306. — Liqueur cupro-potassique.	325
307. — Titrage de la liqueur.	326
308. — Dosage du sucre de glucose par pesée.	327
309. — Dosage du sucre de canne	328
310. — Recherche de traces de glucose	329
311. — Dosage de l'azote, des matières grasses, de la cellulose brute et des cendres	329
312. — Dosage des nitrates	330
313. — Dosage de la fécule.	330
314. — Remarque générale	330

IV. — Pommes de terre. — Topinambours.

315. — Dosage industriel de la fécule.	331
1° Balance hydrostatique.	331
2° Méthode de l'eau salée	332
3° Méthode de Stohmann.	332
Table pour le dosage de la fécule	333

316. — Dosage de l'eau, des matières protéiques, de la graine,
de la fécule, de la cellulose et des cendres . 333

317. — Analyse des topinambours. 334

V. — Fourrages fermentés et ensilés. — Maïs. — Foin brun. — Pulpes. —
Drèches, etc.

318. — Remarque générale 334

III. — BOISSONS ET LIQUIDES FERMENTÉS.

I. — Bière.

319. — Dosages à effectuer 335

320. — Dosage de l'alcool 335

321. — Dosage de l'extrait.

a) Méthode approximative 335

Table pour le dosage de l'extrait 336

b) Méthode rigoureuse 336

322. — Dosage des cendres 336

323. — Dosage des matières protéiques. 337

324. — Dosage des matières gommeuses. 337

325. — Dosage du sucre. 337

326. — Dosage de l'acide carbonique 338

327. — Dosage des acides acétique et lactique. 338

328. — Détermination de la concentration du moût 339

329. — Essai du malt. 340

II. — Analyse des vins. — Falsifications. — Addition d'alcool, — d'eau, —
de matières colorantes. — Dérivés de l'aniline. — Matières végétales. —
Sureau. — Indigo. — Myrtille. — Carmin. — Cochenille.

330. — Questions à résoudre. — Corps à doser. 341

331. — Falsifications ou adulations 341

332. — Dosage de l'alcool 345

333. — Procédé Pasteur. 348

334. — Détermination de l'acidité. 349

335. — Dosage de l'extrait. 349

336. — Dosage des cendres 350

337. — Constatation du plâtrage 350

338. — Matières colorantes à rechercher. 351

339. — Recherche de la fuchsine et autres dérivés de l'aniline. 351

340. — Procédé Falières-Ritter. 352

341. — Procédé à la baryte 354

	Pages.
342. — Procédé Falières	354
343. — Dosage de la fuchsine	355
344. — Recherche de l'indigo	356
345. — Recherche de la cochenille ammoniacale	357
346. — Recherche du campêche	359
347. — Recherche des matières colorantes végétales analogues à celles du vin	359
348. — Recherche de la rose trémière	361
349. — Recherche du sureau	363
350. — Recherche de l'hièble et du myrtille	364
351. — Essais de teinture des étoffes par le vin	365
352. — Recherche des autres principes immédiats du vin . . .	367
353. — Dosage de la glycérine	367
354. — Recherche et dosage de l'acide tartrique et des tar- trates (<i>procédé Berthelot</i>)	368
355. — Dosage de l'acide succinique	369
356. — Dosage de l'acide malique	369
357. — Recherche et dosage de l'acide tannique	370
358. — Recherche de l'acide tartrique ajouté au vin	370
359. — Recherche des acides minéraux libres	371
360. — Recherche de l'alun	371
361. — Recherche du sulfate de fer	372

III. — Analyse des moûts de vin et de bière, mélasses, vinasses.

362. — Remarque générale	372
------------------------------------	-----

IV. — Essai des vinaigres, falsifications.

363. — Dosage de l'acide acétique	372
364. — Description de l'acétimètre	373
365. — Usage de l'instrument	373
366. — Composition et titrage de la liqueur acétimétrique . .	375
367. — Falsification des vinaigres	376

V. — Examen des huiles végétales.

368. — Préparation du réactif de Roth	377
369. — Manière d'opérer	378
370. — Principe de la méthode	378

	Pages.
371. — Application de la méthode	381
372. — Conclusions.	384

CHAPITRE V, — ANALYSE DES PRODUITS ANIMAUX.

I. — ANALYSE SOMMAIRE DU FUMIER DE FERME.

373. — Prise de l'échantillon	385
374. — Dosage de l'eau	387
375. — Taux des cendres	387
376. — Dosage de l'acide carbonique.	387
377. — Dosage de l'azote organique.	387
378. — Dosage des nitrates	387
379. — Dosage de l'ammoniaque fixée :	387
380. — Dosage de l'acide carbonique total.	388
381. — Dosage du soufre et de l'acide sulfurique.	388

II. — ANALYSE COMPLÈTE DU FUMIER.

382. — Préparation de la matière	389
--	-----

A. — Traitement de la partie liquide.

383. — Dosage de l'ammoniaque libre.	389
384. — Dosage de l'ammoniaque combinée	390
385. — Dosage de l'acide nitrique	390
386. — Dosage des cendres	390
387. — Dosage de l'azote organique	390

B. — Traitement du résidu insoluble.

388. — Dosages à effectuer	390
--------------------------------------	-----

III. — ANALYSE DE L'URINE.

389. — Détermination de la densité.	391
390. — Dosage de la substance sèche.	391
391. — Dosage de l'azote total.	392
392. — Dosage des sels fixes de l'urine	393
393. — Recherche de l'ammoniaque toute formée	393
394. — Dosage de l'urée, du sel marin et du chlore.	393
a) Dosage du sel marin	394

	Pages
a') Procédé de Neubauer.	394
b) Dosage de l'urée	395
395. — Préparation de la solution de nitrate de mercure . . .	396
<i>Titrage de la solution mercurique, par rapport au</i>	
<i>chlorure de sodium.</i>	398
396. — Solution de baryte.	398
397. — Solution de nitrate de fer.	398
398. — Bicarbonate de soude	398
399. — Dosage de l'acide hippurique	399
400. — Dosage et séparation de l'acide urique.	399
401. — Dosage de l'acide carbonique libre et combiné	400
402. — Dosage du carbone et de l'hydrogène	400
403. — Dosage du sucre.	400
404. — Recherche de l'albumine	400
405. — Recherche de l'acide phosphorique	401
406. — Dosage de l'acide phosphorique combiné à la chaux et	
à la magnésie.	401
407. — Dosage de l'acide sulfurique	402
408. — Dosage du soufre organique.	402

IV. — EXCRÉMENTS SOLIDES.

409. — Méthode à suivre	402
-----------------------------------	-----

V. — EXAMEN DE LA LAINE DE MOUTON.

410. — Prise de l'échantillon.	403
411. — Dosage de l'humidité.	404
412. — Séparation du suint	405
413. — Dosage direct de la matière grasse.	405
414. — Autre procédé de purification de la laine.	405
415. — Dosage des cendres	405
416. — Densité de la laine.	406
417. — Examen des impuretés de la laine.	406
a) <i>Matière sèche</i>	406
b) <i>Azote</i>	407
c) <i>Ammoniaque</i>	407
d) <i>Carbonates</i>	407
e) <i>Cendres</i>	407

VI. — LAIT ET PRODUIT DE LA LAITERIE.

A. — Analyse du lait et recherche des falsifications.

	Pages.
418. — Composition moyenne du lait	407
419. — Remarques préliminaires sur l'examen du lait	408
420. — Des falsifications du lait	409
421. — Lacto-densimètre Quévenne-Müller	411
422. — Crémomètre de Chevallier	412
423. — Expertise du lait à l'aide du lacto-densimètre et du crémomètre	414
424. — Cas douteux	416
425. — Analyse immédiate du lait	417
426. — Dosage de l'eau et de la substance sèche	417
427. — Dosage du beurre	418
428. — Dosage de la caséine	418
429. — Dosage de l'albumine	419
430. — Dosage du sucre de lait	419
431. — Dosage de l'azote	419
432. — Dosage des cendres	419

B. — Analyse de la crème.

433. — Composition de la crème	420
--	-----

C. — Analyse du beurre.

434. — Composition du beurre	422
435. — Analyse du beurre. Dosage de l'eau	423
436. — Dosage de la matière grasse	424
437. — Dosage de la caséine et des cendres	424
438. — Dosage du sucre et du sel marin	424

D. — Analyse du fromage.

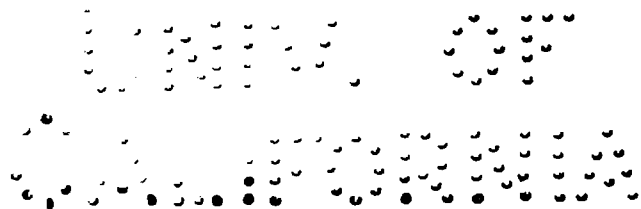
439. — Composition du fromage	424
440. — Dosage de l'eau et de la graisse	425
441. — Dosage de l'azote et des cendres	425
442. — Dosage du sucre	425

Appendice.

	Pages
443. — Appareil distillatoire de Schloësing.	426
444. — Dosage de l'acide nitrique.	431
445. — Papier réactif de la fuchsine	432
446. — Réactif de la fuchsine	432

TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES.

Instruction sur l'emploi de ces tables.	434
I. Table des équivalents.	437
II. Table des coefficients pour le calcul des analyses	438
III. Table pour le calcul du phosphate tribasique	441
IV. Table pour le calcul de l'ammoniaque, du sulfate d'ammoniaque et des nitrates de soude et de potasse, d'après le poids de l'azote	442
V. Table pour le calcul de l'azote dosé en volume	445
VI. Table pour les analyses des nitrates	446
VII. Table pour le dosage des nitrates dans les engrais composés.	466
VIII et IX. Tables pour l'analyse des betteraves.	486
Errata.	488
X et XI. Tables pour l'examen du lait.	



CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE

Remarques préliminaires. — Dosage de l'eau et de la substance sèche. — Préparation et dosage des cendres. — Dosage des matières organiques. — Dosage de l'azote organique. — Dosage de l'azote nitrique. — Dosage de l'ammoniaque. — Dosage de l'acide carbonique. — Dosage rigoureux de l'acide phosphorique. — Dosage de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque. — Dosage de l'acide phosphorique en présence du fer seulement. — Dosage de l'acide phosphorique par l'urane. — Dosage de l'acide phosphorique en l'absence du fer et de l'alumine. — Dosage des phosphates solubles dans le citrate d'ammoniaque. — Dosage de la potasse. — Dosage de l'acide chlorhydrique. — Méthode de la voie moyenne. — Analyse des silicates.

I. — REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

1. — Importance du choix des méthodes. — Le choix des méthodes à employer dans les laboratoires spécialement affectés aux recherches de chimie agricole et aux analyses d'engrais, de sol, de fourrages, etc..., est un point capital que j'aborderai tout d'abord. Déterminer à l'avance le degré de précision que comportent les recherches auxquelles on se livre, celui qu'elles réclament pour répondre au but à atteindre, telle est la règle qui doit guider le chimiste dans le choix des méthodes qu'il emploiera. S'agit-il d'expériences sur la nitrification du sol, par exemple, il devra choisir le procédé de dosage le plus rigoureux de l'acide nitrique et de l'ammoniaque que lui offre l'analyse, sans reculer devant les lenteurs et les

difficultés d'exécution; il prendra la meilleure méthode, la plus sûre, dût-elle exiger beaucoup de temps. Se propose-t-il, au contraire, de doser l'acide nitrique dans un engrais composé, souvent peu homogène : il se préoccupera surtout de bien échantillonner la matière à analyser, et il appliquera à l'examen de sa composition une méthode approximative mais rapide. Il se contentera d'une approximation dans le dosage de l'azote nitrique, approximation qui dépassera, par le procédé que j'indiquerai plus loin, les limites d'exactitude sur lesquelles on peut compter dans la préparation ou dans l'échantillonnage de l'engrais à analyser. De même pour les sols, pour les fourrages, pour les fumiers, le chimiste aura recours de préférence, la plupart du temps, aux méthodes approchées et rapides, réservant les procédés absolument rigoureux, mais d'une exécution longue et délicate, pour les cas où, de la détermination absolue des éléments, dépendrait la solution d'une question théorique ou pratique importante. L'analyse des fourrages par la méthode de Weende, par exemple, est absolument suffisante pour faire connaître la valeur alimentaire d'un fourrage, et permettre d'en calculer l'équivalent par rapport à un type donné; on lui substituera les procédés d'analyse immédiate indiqués dans un chapitre spécial, s'il s'agit de faire l'étude complète d'un végétal soumis à une expérimentation physiologique délicate.

2. — **But à atteindre.** — Ce qui importe le plus aujourd'hui au progrès de la chimie agricole, c'est qu'il soit fait un grand nombre d'analyses de sols, de végétaux, de fourrages, d'amendements, d'engrais, prélevés dans des conditions bien déterminées, analyses exécutées par des méthodes sûres, assez rapides et identiques, quels que soient les analystes auxquels on les doive, ce qui permettra des rapprochements entre les résultats obtenus. La nécessité de comparer entre eux un très-grand nombre de résultats

d'expériences et d'analyses, jointe aux variations de composition inhérentes à la nature même des produits agricoles, fait que les chimistes qui se consacrent aux recherches si attrayantes et si fécondes à la fois qui forment la tâche principale des Stations agronomiques, doivent chercher à tomber d'accord sur l'application des mêmes procédés analytiques aux produits identiques, et préférer des méthodes approximatives à des méthodes rigoureuses, mais longues. Ils pourront ainsi multiplier considérablement les termes de comparaison. Quelques centaines d'analyses de sols ou de produits du sol faites dans ces conditions, avanceront plus les questions fondamentales pour l'agriculture que des déterminations rigoureuses effectuées sur quelques échantillons seulement, en raison du temps qu'elles réclament.

C'est guidé par ces principes, que j'applique depuis bientôt dix ans dans la direction des travaux entrepris à la Station agronomique de l'Est, que je vais exposer les méthodes analytiques auxquelles je me suis arrêté, après de nombreuses vérifications comparatives. Inutile d'ajouter que je suis prêt à substituer aux procédés de dosage dont je recommande l'emploi, les méthodes meilleures qui viendraient à ma connaissance.

3. — Plan général. — Chaque fois que l'occasion s'en présentera, je décrirai, à côté des méthodes rigoureuses, celles qui, tout en étant assez exactes, sont plus expéditives et plus simples, laissant à mes lecteurs le soin de décider celles auxquelles ils auront recours, selon le but qu'ils se proposeront d'atteindre. J'ajouterai que j'ai écarté de ce traité tous les procédés qui, étant rapides, ne sont pas d'une exactitude suffisante, et que je me suis borné à indiquer, parmi les méthodes connues, celles-là seulement qui donnent de bons résultats, et dont j'ai pu vérifier moi-même la valeur.

Afin d'éviter de nombreuses répétitions, je décris d'abord les méthodes générales de dosage des principaux éléments constitutifs des produits agricoles. — Dans les chapitres suivants, j'indique les applications particulières auxquelles donnent lieu les analyses spéciales. Cette division m'a paru devoir abréger les descriptions, et permettre en même temps au lecteur de trouver, condensées en peu de lignes, les méthodes applicables à tel ou tel cas particulier. C'est ainsi, par exemple, que l'on trouvera dans le chapitre I^{er} la méthode générale de dosage de l'ammoniaque, et aux paragraphes : *Air atmosphérique, Sols, Eau, Fumier*, les modifications de cette méthode et son application, suivant la nature des matières.

II. — DOSAGE DE L'EAU ET DE LA SUBSTANCE SÈCHE.

4. — Procédés divers de dessiccation. — La température à laquelle les substances agricoles perdent leur eau sans subir de décomposition est éminemment variable avec la nature des corps. Tandis que les uns supporteront, sans altérations, la température du rouge sombre (phosphorites, coprolithes, cendres d'os, par ex.), d'autres s'altèrent profondément bien au-dessous du point d'ébullition de l'eau (urines, liquides organiques, fécule, etc.). La plupart des produits que nous aurons à examiner n'abandonnent que de l'eau sous l'influence de la chaleur, plusieurs cèdent de l'ammoniaque ou d'autres composés volatils à basse température. Pour ceux-là, il y aura lieu, comme nous l'indiquerons à l'occasion, d'opérer la dessiccation dans des courants de gaz de nature appropriée à la substance examinée.

Les procédés de dessiccation les plus fréquemment en usage sont les suivants :

- 1° Dessiccation à l'air libre, à la température ordinaire;
- 2° Dessiccation à froid, dans le vide sec plus ou moins complet ;
- 3° Dessiccation à l'étuve de Gay-Lussac (97° à 98°);
- 4° Dessiccation à l'étuve à gaz ;
- 5° Dessiccation à l'étuve à huile.
- 6° Dessiccation dans un courant gazeux au-dessus de 100°.

5. — **Dessiccation à l'air libre.** — On place la matière (plantes, sols), ordinairement divisée en petits fragments, dans une étuve à air chauffée à 105° ou 110°. Lorsqu'elle a perdu son eau, on l'étale sur de grandes feuilles de papier dans un local clos et on l'abandonne à elle-même pendant quelques heures; elle reprend à l'air une certaine quantité d'humidité, à peu près constante pour chaque substance, dans des conditions moyennes d'état hygrométrique de l'air. On la place ensuite dans des flacons qu'on bouche hermétiquement. C'est ce qu'on désigne sous le nom de matière séchée à l'air. (Voir *Analyse du sol, et des fourrages.*)

6. — **Dessiccation à froid dans le vide.** — Le procédé le plus commode consiste à remplir une cloche de verre à double tubulure, de 4 à 5 litres de capacité, avec de l'acide carbonique sec. Cette cloche, rodée à sa partie inférieure, est graissée convenablement et placée sur une plaque de verre dépolie, à la surface de laquelle elle adhère parfaitement. On a disposé une capsule remplie de chaux vive récemment calcinée, surmontée d'un triangle sur lequel repose un verre de pendule où se trouve étalée la substance à dessécher et préalablement pesée si l'on veut y doser l'eau. Après avoir expulsé tout l'air emprisonné sous la cloche par le passage du courant d'acide carbonique sec, on prolonge le dégagement de gaz assez longtemps pour être certain que toute la cloche est pleine d'acide carbonique; on ferme alors les deux tubes qui

traversent la douille de la cloche. Dans un temps très-court, la chaux a absorbé tout l'acide carbonique et il s'est produit dans la cloche un vide très-suffisant pour hâter le départ de l'eau contenue dans la substance à analyser. La vapeur d'eau ainsi produite est absorbée à son tour par la chaux vive, et l'on arrive assez rapidement à dessécher complètement, sans le concours de la chaleur, une substance altérable à une température supérieure à celle de l'atmosphère. Dans certains cas, on place, à côté de la capsule renfermant la chaux, un vase à fond plat contenant de l'acide sulfurique concentré, ce qui accélère considérablement la dessiccation de la matière.

7. — **Dessiccation à 100°.** — Quand l'eau contenue dans la substance à dessécher peut être expulsée à 100°, on se sert de l'étuve de Gay-Lussac, qu'il est inutile de décrire ici. Pour l'alimentation de cette étuve, on doit rejeter l'emploi de l'eau ordinaire, car les incrustations qui se formeraient sur le double fond, épais de 0^m,005 à 0^m,010 seulement, pourraient occasionner des explosions. La température intérieure de l'étuve de Gay-Lussac ne dépasse pas 97° à 98°, la nécessité de laisser circuler l'air dans l'étuve et l'action refroidissante de la porte s'opposant à ce qu'on puisse atteindre la température de 100°.

8. — **Dessiccation au-dessus de 100°.** — Dans le cas où une température supérieure à 100° est nécessaire, on a recours à l'étuve à l'huile, qui permet d'atteindre 250° environ. Il est indispensable d'adapter un thermo-régulateur à cette étuve, ou, tout au moins, d'y plonger un thermomètre par l'orifice ménagé à cet usage. On peut également se servir d'une étuve à air chaud, si l'on a de grands volumes de matières à dessécher, bois, fourrages, etc. Le thermo-régulateur placé à l'entrée du gaz est également d'un excellent usage dans ce cas.

9. — **Dessiccation dans un courant gazeux au-dessous de 100° ou à 100°.** — Il y a des matières, le guano, par exemple, l'urine, etc., dans lesquelles on ne peut pas doser l'eau par l'un des procédés décrits précédemment, parce que ces corps perdent, en même temps que leur eau, une partie de leur azote sous forme d'ammoniaque; d'autres laissent dégager de l'acide carbonique et divers produits volatils qu'il importe de recueillir et de peser, afin d'en défalquer le poids de la perte totale subie par la substance dans la dessiccation. On trouvera indiqués aux analyses spéciales les procédés à employer pour effectuer le dosage de l'eau dans chacun de ces cas particuliers.

10. — **Dosage de la substance sèche.** — Connaissant le poids primitif de la matière et la perte en eau résultant de la dessiccation, en retranchant le second poids du premier, on a la teneur en substance sèche de la matière à analyser. Ce poids représente l'ensemble des taux de matière organique sèche et de cendres. Pour connaître la teneur en matière sèche organique, il faut incinérer la substance afin de déduire de son poids celui des cendres résultant de la combustion. On a recours à la méthode suivante.

III. — PRÉPARATION ET DOSAGE DES CENDRES.

11. — **Méthode de Schloësing.** — On ne peut compter obtenir les cendres représentant exactement les substances minérales d'un tissu organique, en calcinant la matière dans un creuset chauffé dans un courant d'air. A la température nécessaire pour opérer la combustion, le carbone peut réduire les sulfates, et si l'on chauffe assez pour brûler les dernières traces de charbon, les chlorures alcalins ont une tension de vapeur suffisante pour que le

courant d'air qui traverse la capsule entraîne une proportion considérable de sels volatils.

Pour éviter ces pertes, on doit s'attacher à brûler la matière organique à la plus basse température possible et en renouvelant peu l'atmosphère gazeuse. C'est à quoi l'on arrive par le procédé suivant que nous devons à Th. Schloësing ⁽¹⁾.

12. — Description de l'appareil. — La matière, placée dans une large nacelle de platine, N, fig. 1, est pesée dans un tube de verre, car les cendres dont on devra plus tard déterminer le poids sont rendues hygrométriques par la présence du carbonate de potasse qu'elles contiennent presque toujours en plus ou moins grande quantité.

La nacelle est constituée simplement par une lame de platine roulée en un demi-cylindre et dont une des extrémités a été relevée afin de donner prise au crochet qui servira plus tard à la ramener. Pour que ce crochet puisse faire sortir des cendres de la nacelle, on a soin de ne placer les matières à brûler qu'à 1 ou 2 centimètres de la partie redressée. Cette nacelle est introduite dans un large tube de porcelaine, disposé sur une grille à gaz inclinée. On mesure à quelle distance de l'extrémité du tube elle est placée pour éviter des tâtonnements quand il faudra l'extraire.

Derrière la nacelle (fig. 1) on met un tampon d'amiante un peu serré, pour produire une sorte de plaque poreuse que traversera le courant gazeux avant d'arriver à la nacelle, et empêcher ainsi une distillation, en arrière, des goudrons qui s'attacheraient au platine quand on retirerait les cendres et produiraient une erreur de tare.

Le tube T est fermé à ses deux extrémités par des bou-

⁽¹⁾ Cours d'analyse inédit professé au Conservatoire des arts et métiers et à l'École d'application des manufactures de l'État.

N

Fig. 1.
Appareil pour l'incinération des matières végétales et animales à basse température.

chons traversés par des tubes de verre *a*, *b*. Par le tube *a* on fait arriver un courant d'acide carbonique produit par l'appareil continu AB, lavé dans le flacon C et dépouillé de traces d'autres acides par son passage à travers une allonge contenant du bicarbonate de soude D. Le tube *b* est relié à un tube de Will G contenant un peu d'eau et servant à apprécier la rapidité du dégagement.

13. — **Marche de l'opération.** — Quand on juge que l'acide carbonique a rempli tout l'appareil, on continue à faire passer lentement ce gaz, et l'on commence à chauffer le tube, en le maintenant constamment au-dessous du rouge sombre.

Les goudrons et produits empyreumatiques, entraînés par le courant gazeux, viennent se condenser dans la partie inférieure et froide du tube de grès et sortent par le tube *b* que l'on a eu le soin de placer dans la position la plus basse possible. En même temps, il se dégage un gaz inflammable tant que la matière distille. Cette première partie de l'opération se faisant dans un courant d'acide carbonique, la température ne peut s'élever dans l'intérieur du tube au degré nécessaire à la formation de silicates fusibles ou à la fusion des carbonates alcalins qui mettraient le charbon à l'abri d'une combustion ultérieure.

Quand les vapeurs inflammables cessent de se dégager, on supprime le courant d'acide carbonique et on le remplace par un courant lent d'oxygène. Dès lors, la matière s'enflamme peu à peu dans le tube, mais progressivement, puisque l'oxygène arrivant en petite quantité est fortement dilué dans une atmosphère d'acide carbonique. La combustion se propage peu à peu d'un bout à l'autre, et l'on reconnaît que l'opération est terminée quand il ne se dégage plus que de l'oxygène. A ce moment on éteint, on donne tout juste assez de gaz pour empêcher une

absorption, jusqu'au moment où l'on peut extraire la nacelle que l'on introduit de suite dans son étui de verre.

En opérant ainsi, 5 ou 6 litres d'oxygène suffisent pour brûler environ 10 grammes de matières organiques. Comme la température s'élève seulement lorsqu'on fait arriver ce gaz, on n'a pas à craindre de pertes sensibles, et l'on obtient des cendres d'un gris blanchâtre, bien exemptes de charbon.

Certaines matières ont besoin d'être carbonisées préalablement en vase clos, parce qu'elles décrépitent quand on les chauffe, tels sont les grains des céréales, par exemple. On doit en chauffer, au-dessous du rouge sombre, un poids déterminé dans un creuset fermé, puis on fait tomber la matière dans la nacelle et on continue comme il est dit ci-dessus.

14. — Incinération du bois. — Quand on veut analyser les cendres de substances végétales très-pauvres en matières minérales, comme le bois, il faut opérer sur un poids trop grand pour que le procédé de Schloësing soit praticable. Alors on met les corps à incinérer dans un grand creuset dont le fond est percé et bouché imparfaitement par quelques petits cailloux; le creuset couvert est chauffé modérément; quand la carbonisation est terminée, on déplace légèrement le couvercle; alors il se produit un faible courant d'air à travers le creuset, et le charbon se brûle peu à peu à basse température.

S'il s'agit de préparer des cendres de bois, en quantité un peu considérable, on peut même se servir d'un fourneau ordinaire dont la sole a été préalablement nettoyée avec grand soin. Le bois, desséché auparavant à l'air libre ou mieux dans une étuve, est fendu en fragments minces, disposé en tas dans le fourneau et allumé à l'aide d'un jet de gaz dirigé sous la grille du fourneau; on modère ensuite la combustion en diminuant le tirage, et l'on arrive

à obtenir des cendres très-blanches en menant convenablement l'opération. Pour évaluer le taux p. 100 de cendres laissées par le bois, on a recours à la combustion dans l'oxygène sur un échantillon moyen.

IV. — DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

15. — **Dosage sommaire.** — Nous avons jusqu'ici dosé : 1° l'eau, 2° la matière sèche, 3° les cendres. Examinons le dosage des matières organiques. Dans un grand nombre de cas, l'incinération effectuée avec soin par la méthode de Schloësing suffira pour faire connaître le taux p. 100 de la matière organique d'une substance agricole, la présence constante d'oxygène permettant d'effectuer l'incinération à une température inférieure à la décomposition du carbonate de chaux.

Si l'on calcine un sol, préalablement privé d'eau, à l'air libre dans une capsule de platine, ou le résidu d'une eau, il faut, avant de peser les cendres, les humecter avec quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque, chauffer de nouveau le résidu jusqu'à 150° ou 160°, et peser. On fait repasser ainsi à l'état de carbonate la chaux devenue libre dans la calcination.

Cette méthode n'est qu'approximative ; suffisante dans quelques cas, elle ne saurait servir à évaluer, d'une manière exacte, le taux de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote contenus dans une matière dont on veut connaître la richesse en principes organiques.

16. — **Méthode de Schloësing.** — Pour effectuer rigoureusement ces divers dosages, il faut avoir recours à l'analyse élémentaire. Un grand nombre de méthodes reposant toutes sur l'oxydation du carbone et de l'hydrogène, et leur transformation en acide carbonique et en eau, ont été proposées par divers chimistes. La méthode

que je vais décrire est celle qu'a imaginée Th. Schlœsing, seule employée à la Station agronomique de l'Est.

17. — Description de l'appareil. — Commençons par décrire l'appareil (fig. 2) dont on se sert et l'agencement de ses diverses parties.

a Colonne de cuivre réduit.

b Colonne d'oxyde de cuivre.

c Nacelle contenant la matière à analyser.

d Nacelle contenant le carbonate de plomb.

e, e', e'', e''' Tampons d'amiante.

f Fenêtre servant à surveiller l'oxydation du cuivre.

Le tube servant à l'analyse est en verre de Bohême ; il est étiré et légèrement incliné vers le bas à l'extrémité par laquelle doivent s'échapper les produits de la combustion ; on évite, par cette disposition, que l'eau résultant de l'analyse revienne au contact des parties chaudes du tube.

A la naissance du rétrécissement se trouve un tampon d'amiante, *e*, qui retient une colonne de cuivre réduit d'environ 0^m,25, puis une colonne d'oxyde de cuivre provenant du grillage de planure de cuivre, de 0^m,25 de longueur ; un deuxième tampon d'amiante, *e'*, maintient l'oxyde.

Le tube devant être porté au rouge est protégé par une couche de sable contenue dans un cylindre de cuivre qui repose directement sur la grille.

A partir du tampon *e'*, on a enlevé la moitié supérieure du tube de cuivre pour permettre à l'opérateur de surveiller la marche de l'analyse. Toutefois, on a ménagé deux parties annulaires, *n* et *n'*, pour empêcher le tube de se courber sous l'influence de la température élevée à laquelle il est soumis. Une fenêtre, *f*, est ménagée sur le tube pour permettre de surveiller l'oxydation de la colonne de cuivre.

18. — **Montage de l'appareil.** — Pour monter l'appareil, on bouche la fenêtre f , en enroulant autour du cylindre de cuivre une feuille de papier; on introduit le tube à combustion dans son enveloppe et l'on a soin de le caler aux deux extrémités avec de l'amiante, de manière qu'il occupe, aussi exactement que possible, l'axe du cylindre de cuivre. Puis on dispose le tout verticalement et l'on introduit dans l'espace annulaire qui règne entre les deux tubes, du sable fin et bien sec que l'on tasse très-légèrement en frappant avec la main l'enveloppe de cuivre; quand le sable est arrivé à la hauteur du tampon e' , on dispose un anneau d'amiante qui l'empêchera de s'échapper, puis on replace le tube horizontalement, et l'on fait tomber le sable qui occupait la fenêtre f , dont on garnit la bande avec de l'amiante. Il ne reste plus qu'à remplir la partie hémicylindrique qui se trouve à la naissance du tube, et à bourrer légèrement de l'amiante sous les deux portées n et n' .

19. — **Marche de l'analyse.** — Proposons-nous de doser dans une matière l'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène et les substances minérales qu'elle peut contenir.

On commence par sécher le tube à analyse. A cet effet, on le chauffe très-doucement, puis on le met, d'une part, en communication avec la trompe à mercure, d'autre part avec une éprouvette à dessécher les gaz, et l'on détermine un courant d'air sec en faisant couler lentement le mercure dans la trompe.

La jonction du tube avec la trompe DD' se fait au moyen d'un tube de caoutchouc épais, long de 0^m,07 environ, fixé solidement par un lien de cuivre sur un tube en plomb étiré, qui est réuni à la trompe d'une manière parfaite par de la cire Golaz; on peut aussi se contenter d'employer un morceau de caoutchouc épais de 0^m,50 à 0^m,60 de longueur au lieu et place du tube de plomb.

Fig 2.
Appareil pour le dosage des matières organiques.

On voit bientôt l'humidité se condenser dans les parties étirées du tube à analyse ; on la fait disparaître en chauffant légèrement ; au bout de très-peu de temps, il n'en reste plus que des traces que l'on achève de vaporiser en fermant le tube et en faisant le vide , puis on laisse refroidir l'appareil. Pendant ce temps, on a pesé dans un petit tube fermé une nacelle de platine contenant la matière à analyser, et, dans une autre nacelle, on a mis un poids connu de carbonate de plomb pur et sec ($0^{\text{gr}},900$ à 1 gramme environ) ; le carbonate de plomb est mis de nouveau sur le bain de sable pour qu'il reste bien sec.

D'autre part, on prépare un tube à chlorure de calcium semblable à celui que représente la figure 3. Le chlorure doit avoir été chauffé une ou deux heures à une température un peu inférieure au rouge sombre ; on le verse dans le tube C sur un petit tampon d'amiante. Au-dessus du chlorure, on met un petit tube fermé *a*, destiné à retenir la majeure partie de l'eau. Le tube est muni d'un bouchon recouvert d'un enduit *d* de cire parfaitement uni ; il est taré fermé. Quand tout est prêt et lorsque le tube à analyse est froid, on rend l'air et on adapte le tube

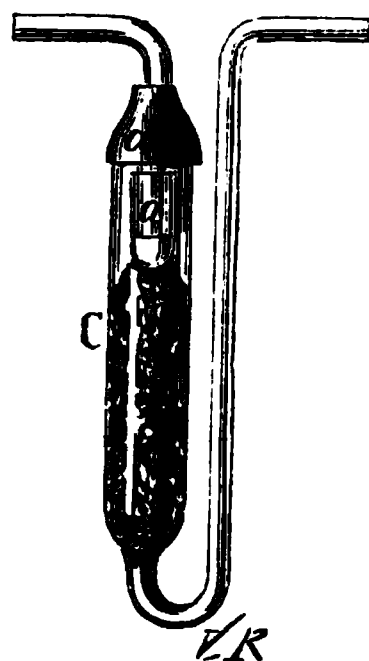


Fig. 3.

absorbant au moyen de deux caoutchoucs épais serrés avec du fil de cuivre recuit. On a soin de fermer parfaitement les joints avec un enduit formé de suif et d'huile. Le tube de caoutchouc qui met l'appareil en communication avec la trompe doit être assez long pour qu'on puisse le pincer sans détériorer les joints. Ces joints sont protégés par un écran contre le rayonnement de la grille.

On introduit ensuite la nacelle qui contient la matière,

et, à sa suite, un tampon d'amiante qu'on a chauffé au rouge, puis la nacelle de carbonate de plomb et un deuxième tampon d'amiante. Les deux nacelles sont assez éloignées l'une de l'autre pour qu'on puisse chauffer la seconde sans faire distiller les matières contenues dans la première (voir fig. 2). Enfin on adapte à l'extrémité du tube, au moyen d'un bon bouchon de caoutchouc suiffé, une petite cornue bien sèche contenant du chlorate de potasse fondu. L'appareil étant monté comme le représente la figure 2, tout est prêt pour l'analyse.

On commence à faire le vide, on chauffe la partie *a* du tube, contenant le cuivre, à une température inférieure au rouge sombre, mais suffisante pour l'absorption de l'oxygène, et on fait dégager de l'oxygène pour balayer la cornue et le tube. Quand on juge que le vide sera bientôt fait, on diminue le dégagement pour ne pas user inutilement le cuivre. Au bout de 20 à 25 minutes, le vide est généralement obtenu. Alors on chauffe le carbonate de plomb; l'acide carbonique, en se dégageant, ramène bientôt la pression intérieure du tube à la pression atmosphérique; on recueille le gaz qui se dégage.

Dès lors, on peut chauffer sans danger; on commence par la partie qui contient le cuivre, puis on ouvre peu à peu les becs de gaz, de manière qu'une partie de l'oxyde de cuivre soit déjà au rouge avant que la matière à analyser puisse se décomposer. A cause de la grande conductibilité de l'enveloppe de cuivre, qui répartit la chaleur, on peut mener assez vivement cette opération sans crainte de briser le tube; toutefois, il faut chauffer avec plus de précaution la partie qui correspond à la fenêtre *f*.

Bientôt la matière commence à distiller; on a soin de maintenir un léger courant d'oxygène pour empêcher les goudrons de venir en arrière, et on gouverne le feu en se

guidant sur le dégagement des gaz. La distillation se fait d'une manière très-régulière; quand elle est terminée, la matière commence à brûler. On peut alors allumer toute la rampe; on dirige la combustion en activant ou en diminuant le dégagement d'oxygène. La combustion se propage avec une régularité parfaite de e'' vers e' ; quand tout est brûlé, l'oxygène se précipite sur l'oxyde de cuivre réduit et le régénère. A ce moment, il y aurait une production de chaleur suffisante pour détériorer le tube, si l'on n'avait la précaution d'éteindre le gaz sous la partie b ; en même temps on éteint presque complètement sous la partie a (fig. 2). Tant que le cuivre réduit se réoxyde, on aperçoit une lueur dans le tube; quand cette lueur a disparu, on attend encore quelques minutes pour que l'appareil puisse supporter la pression atmosphérique sans se déformer. On fait alors le vide en s'aidant par le dégagement de l'oxygène. Quand la pression est devenue très-faible, on arrête le dégagement. Cette dernière opération est très-rapide, puisque l'on n'a réellement à faire le vide que dans la partie a et dans le tube absorbant, le reste étant plein d'oxygène qui est arrêté par le cuivre.

En général, il s'est condensé de l'eau dans la partie étirée du tube à analyse; on la fait se vaporiser, pendant la dernière période de l'opération, au moyen d'un jet de vapeur d'eau que l'on dirige aussi sur le joint de caoutchouc; on doit avoir soin d'empêcher alors le suif de couler sur le tube à chlorure de calcium.

Presque toujours une seule cloche ne pourrait pas contenir tous les produits de l'analyse; on en a disposé plusieurs à l'avance, et quand l'une est pleine, on pince le caoutchouc pour pouvoir changer de cloche sans perdre de gaz.

20.—Mesure de l'acide carbonique et de l'azote.
— On porte les cloches dans une salle à température cons-

tante, on les rend parfaitement verticales et l'on suspend à côté d'elles un thermomètre sensible ; pour plus de sûreté, on les protège par des écrans contre le rayonnement.

Au bout d'environ une heure, on observe le volume de gaz, et après lui avoir fait subir les corrections convenables de température et de pression, on connaît le volume total de l'acide carbonique et de l'azote. On porte ensuite les cloches sur la cuve à mercure, on absorbe l'acide carbonique par de la potasse à 10° B. et l'on attend quelque temps pour être sûr que le gaz a complètement disparu.

Il n'est pas possible de mesurer directement dans les cloches les résidus d'azote, car les dissolutions de potasse n'ont pas la même tension de vapeur que l'eau pure. Aussi, après s'être assuré que tout l'acide carbonique a été absorbé, porte-t-on les cloches dans un vase contenant de l'eau distillée, et fait-on tomber le mercure et la potasse, qui sont remplacés par l'eau pure : puis on transvase les gaz dans une cloche graduée, contenant déjà de l'air, ou mieux de l'azote, de manière à n'avoir pas à tenir compte de l'influence des ménisques. On mesure l'azote au sein de l'eau, pour qu'il se soit mis en équilibre de température avec le milieu ambiant, avant que les gaz de l'eau aient eu le temps de se diffuser.

Une fois la lecture faite, il est bon de vérifier par l'odorat ou, mieux, au moyen d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, s'il n'y a pas de traces de bioxyde d'azote mélangées au gaz.

On connaît maintenant le volume d'azote dégagé par la matière, on le retranche du volume total obtenu par les premières mesures, il reste l'acide carbonique dégagé. Si, de celui-ci on déduit la quantité qui correspond au carbonate de plomb employé, on connaît, en prenant les $\frac{3}{11}$ du reste, la quantité de carbone contenue dans la matière.

Souvent les matières minérales mélangées dans la substance qu'on analyse sont capables de fournir ou de retenir de l'acide carbonique. Il faut alors doser ce corps dans un échantillon de la matière primitive et dans le résidu de l'analyse et tenir compte de la différence obtenue.

21. — Dosage de l'hydrogène. — Une fois l'appareil refroidi, on détache doucement les tubes absorbants de manière que l'air rentre peu à peu et ne dérange pas le contenu des nacelles ; on défait les joints en commençant par celui qui réunit le tube à chlorure au tube à analyse, sans cela il y aurait de la vapeur d'eau entraînée dans le tube et perdue. On nettoie parfaitement les parties qui étaient en contact avec la graisse des joints, on rajuste les obturateurs et on pèse ; la neuvième partie de l'augmentation de poids représente l'hydrogène de la matière.

22. — Pesée des cendres. — Enfin on enlève la cornue et le bouchon qui la fixait, on nettoie parfaitement l'extrémité du tube, on retire avec un crochet le contenu de l'appareil et l'on remet immédiatement la nacelle renfermant les cendres dans le tube qui a servi à la peser, pour que les cendres ne puissent pas absorber d'acide carbonique.

Le tube de verre, on le voit, est prêt à servir à une nouvelle analyse.

23. — Poids de l'oxygène. — Le poids primitif de la matière, diminué de la somme des poids de l'azote, du carbone, de l'hydrogène et des cendres, donne le poids de l'oxygène.

Quand on veut seulement doser le carbone et l'azote, on se dispense de sécher l'appareil et d'y adapter le tube à chlorure de calcium.

Si, enfin, on se contente de doser l'azote, on mettra directement la potasse dans la cloche qui sert à recueillir les gaz, et on remplacera le carbonate de plomb par du

bicarbonate de potasse. Toutefois, comme ce corps décrépite sous l'action de la chaleur, au lieu de le mettre dans une nacelle, on l'enfermera dans une petite cartouche de platine, bouchée avec de l'amiante. Dans ce cas, il est clair qu'on n'arrivera jamais, au commencement de l'analyse, à un vide parfait, puisque le bicarbonate dégage un peu d'acide carbonique, mais en revanche, une fois arrivé à la limite de raréfaction, en chauffant légèrement le sel, on balayera parfaitement le tube.

V. — DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA CHAUX SODÉE.

24. — Composés azotés à doser. — On a très-fréquemment à doser l'azote sous ses trois principaux états de combinaison, savoir : 1° l'azote engagé dans les composés organiques ; 2° l'azote à l'état d'ammoniaque ou de sel ammoniacal ; 3° l'azote à l'état d'acide nitrique associé à diverses bases. A l'aide des méthodes que nous allons décrire, on arrive à doser exactement ces corps dans toutes les matières qui intéressent l'agriculteur, en modifiant légèrement les procédés, suivant le cas spécial qui se présente, comme nous l'indiquerons lors de l'examen des principaux produits agricoles. Le haut prix de l'azote donne une importance toute particulière aux méthodes qui permettent d'en déterminer le taux exact dans la substance analysée ; aussi ferons-nous connaître avec quelque détail les méthodes auxquelles nous nous sommes arrêté pour les différents dosages.

25. — Dosage de l'azote par la chaux sodée. —

a) *Préparation de la matière.* — Deux cas principaux peuvent se présenter : 1° la matière est homogène et peut être réduite en poudre fine ; 2° elle n'est pas homogène ou n'est pas susceptible de division mécanique suffisante pour

que l'échantillon d'un poids très-faible (0^{gr},500 à 2 gr.), sur lequel on fait l'analyse, offre, dans certains cas, toutes les garanties nécessaires de sécurité. A la première catégorie appartiennent les sols, les matières organiques d'origine végétale, grains, etc., les substances animales à demi torrifiées, chair, etc. — Dans la seconde catégorie se rangent les tissus ou déchets de drap, laine, les nerfs, tendons, cuirs, etc.

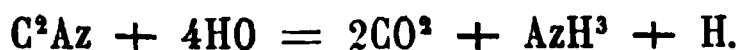
Le procédé que j'emploie permet de ramener facilement l'analyse à un seul cas, celui des substances homogènes. Voici en quoi il consiste :

b) *Traitement préalable de la matière.* — On traite un poids déterminé exactement de la substance à analyser, 50 à 100 grammes (cuir, débris de drap, etc.), par une quantité d'acide sulfurique monohydraté suffisante pour obtenir une bouillie claire résultant de la désagrégation complète de la matière. On atteint d'ordinaire ce résultat par le contact de l'acide avec la substance pendant quelques heures, à froid. Si la désagrégation n'est pas obtenue au bout de ce temps, on chauffe au bain de sable et la désagrégation s'effectue rapidement.

On ajoute ensuite, peu à peu, au mélange acide du carbonate de chaux très-finement pulvérisé, en triturant le tout dans un mortier jusqu'à ce que la masse, qui devient absolument sèche, soit réduite en poudre impalpable. On pèse le composé de sulfate de chaux et de la matière ainsi obtenu et l'on en prend 2 grammes pour le dosage de l'azote. Une simple proportion permettra ensuite de déduire du chiffre de l'azote trouvé le taux p. 100 de la substance primitive.

26. — **Principe de la méthode.** — La méthode de dosage de l'azote par la chaux sodée repose sur la transformation de ce gaz en ammoniacque. Lorsqu'on chauffe une matière azotée d'origine animale ou végétale (ne con-

tenant pas de nitrates) avec une base alcaline hydratée, l'eau de cette dernière se décompose, cède de l'oxygène au carbone, l'acide carbonique formé s'unit à la base alcaline, et l'hydrogène naissant s'empare de la totalité de l'azote de la matière pour former de l'ammoniaque. L'analyse élémentaire des substances organiques azotées a décelé dans ces matières une proportion de carbone bien supérieure à celle de l'azote; il résulte de là que, quelle que soit la substance azotée (cuir, laine, poils, matières organiques du sol, etc.) que nous envisagions, sa combustion en présence d'un hydrate alcalin donnera toujours naissance à une quantité d'hydrogène bien supérieure à celle qui est nécessaire pour faire passer tout l'azote à l'état d'ammoniaque. Si, en effet, nous considérons le cyanogène, composé azoté beaucoup plus riche en azote qu'aucune des substances que nous pouvons avoir à analyser, nous trouvons que sa décomposition, en présence de la chaux ou de la soude hydratée, s'effectue avec dégagement d'hydrogène en excès. En effet :



Or le cyanogène contient 53.84 p. 100 d'azote, tandis que les substances organiques que nous pouvons avoir à analyser ne renferment jamais plus de 46.6 p. 100 (urée pure) ou 21.21 p. 100 (sulfate d'ammoniaque pur). Généralement on a affaire à des substances dont la richesse en azote s'élève de 0.5 à 8 p. 100 et atteint rarement 10 p. 100. A ce point de vue, la décomposition de la substance et la transformation en ammoniaque de l'azote qu'elle contient peuvent donc être considérées comme parfaites.

Pour assurer cette décomposition et produire une sorte de dissémination de l'azote et de l'hydrogène naissant qui favorise leur combinaison, il est utile, lorsqu'on opère

sur une matière très-riche en azote, de la mélanger avec une certaine quantité de substance non azotée. Le sucre de canne réduit en poudre fine convient parfaitement. Le principe de la méthode étant connu, voyons comment l'on opère le dosage.

Deux procédés différents peuvent être mis en usage pour recueillir et peser l'ammoniaque provenant de la transformation de l'azote.

Le premier, dû aux inventeurs de la méthode dite de la chaux sodée, Varrentrapp et Will, consiste à recueillir l'ammoniaque dans du chlorure de platine et à déduire du poids du chlorure double formé celui de l'azote. Le second, imaginé par Péligot, repose sur l'absorption de l'ammoniaque par une solution titrée d'acide sulfurique ou d'acide oxalique. C'est celui que l'on emploie de préférence et que je recommande particulièrement; il est aussi exact et plus rapide que le procédé Varrentrapp et Will.

27.—Description de l'appareil.—On tire à l'une de ses extrémités un tube de verre de Bohême d'un diamètre intérieur de 12 à 15 millimètres, et l'on relève la pointe vers le haut, en ayant soin que l'extrémité étirée soit assez solide pour résister à une légère augmentation de pression intérieure et assez mince cependant pour être facilement cassée à la fin de l'analyse.

On choisit un bon bouchon à analyse qu'on adapte au tube à l'extrémité bordée à la lampe, puis on le dispose à recevoir le tube à boule en y perçant un trou qui permette au tube d'entrer à frottement dur.

On mesure ensuite 20 centimètres cubes d'acide titré ⁽¹⁾ à l'aide de la pipette qui a servi à prendre des liqueurs

⁽¹⁾ Voir pour le titrage de l'acide et de la liqueur alcaline au *Dosage de l'ammoniaque*, pages 55 et suiv.

lors du titrage et qu'on doit toujours employer pour les analyses. On place ces 20 centimètres cubes dans un vase à fond plat; on aspire avec la bouche le liquide acide qu'on fait ainsi pénétrer dans le tube à boule; on lave convenablement à l'aide de la pissette l'extrémité du tube à boule au-dessus du vase à fond plat. On met ce dernier de côté : il servira à faire le titrage après la combustion de la matière.

On pèse ensuite exactement de 1 à 2 grammes de la substance à analyser; on dessèche dans une capsule de platine la chaux sodée. On place dans le tube une longueur de chaux sodée, égale à 3 centimètres environ; puis on mélange dans un mortier chaud la matière avec une quantité de chaux sodée pouvant occuper environ 15 centimètres, en ayant soin d'éviter de triturer le mélange. On verse avec précaution ce mélange dans le tube; puis on lave le mortier avec de la chaux sodée (5 centimètres cubes); ensuite on ajoute une couche d'environ 10 à 12 centimètres encore de chaux sodée, un tampon d'amiante calciné, et enfin, après avoir tassé légèrement la chaux en frappant le tube doucement sur une table, on adapte le tube à boule. On entoure le tube avec du clinquant et on le place dans la grille à gaz. On s'assure que le tube tient bien en échauffant la boule extérieure avec un charbon : le liquide doit monter dans la boule la plus voisine du tube à combustion.

On commence alors à chauffer par la partie antérieure, afin d'éviter toute condensation ultérieure de goudron et de produits empyreumatiques dans l'acide.

On dirige le feu de manière à obtenir un dégagement de gaz très-régulier; l'opération de la combustion doit durer au moins trois quarts d'heure; il faut que le dégagement soit continu, le danger étant surtout qu'il y ait absorption et que l'acide ne vienne à remonter dans la boule voisine

du tube, auquel cas l'analyse est manquée. L'addition d'un peu de sucre permet toujours d'éviter cet inconvénient en donnant lieu à un abondant dégagement de gaz.

Lorsque tout le tube a été porté au rouge, qu'il ne se dégage plus de gaz et que le liquide tend à reprendre son niveau dans le tube de Will, on casse la pointe effilée avec précaution en aspirant légèrement par l'autre extrémité à l'aide d'un caoutchouc enfilé dans la pointe du tube à boule. Cette dernière opération a pour but de balayer le tube et d'entraîner dans l'acide titré jusqu'aux dernières traces d'ammoniaque.

On détache alors avec précaution le tube à boule, on verse son contenu dans le vase de Bohême qui a servi à prendre l'acide, on lave avec soin le tube avec de l'eau distillée en réunissant les eaux de lavage à la liqueur, puis on titre de nouveau l'acide sulfurique; la différence fait connaître le poids de l'azote contenu dans la matière soumise à la combustion.

Si l'on a employé du chlorure de platine, on recueille sur un filtre en décantant, on dessèche et calcine le chlorure de platine après lavages à l'alcool (*).

eut remplacer le
l'a indiqué Péli-
sur les résultats
nent vérifié. On
0 centimètres et
s extrémités. Au
ur de 2 à 3 cen-
, puis un tampon
tube de la chaux
imètres, puis la
(ce mélange doit

sage de la potasse.

occuper également 8 à 10 centimètres), ensuite de la chaux sodée seule jusqu'à 25 ou 30 centimètres de l'orifice; enfin un dernier tampon d'amiante. Le reste de l'analyse est conduit comme il est dit plus haut, si ce n'est qu'à la fin on chauffe l'acide oxalique, dont les produits de décomposition balayent le tube qui ne peut être mis en communication avec l'air extérieur, comme le tube de Bohême dont on se sert dans la méthode de Will et Varrentrapp.

Il est un autre procédé que je recommande comme plus simple et plus commode encore. Je me sers d'un tube de fer ouvert à ses deux extrémités. Ce tube est mis en communication avec un appareil à dégagement continu d'hydrogène lavé et séché; on fait passer un courant lent de ce gaz pendant toute la durée de la combustion, et l'on entraîne ainsi jusqu'aux dernières traces d'ammoniaque dans le tube à boule. Le tube en fer, ouvert aux deux extrémités, se nettoie très-facilement et sert indéfiniment. — Il n'est plus besoin de recourir à l'addition de sucre à la matière.

29. — De la valeur de la méthode. — Plusieurs chimistes ont, à diverses reprises, élevé des doutes sur l'exactitude des résultats obtenus à l'aide de la chaux sodée, les uns accusant des chiffres trop élevés d'azote, les autres des chiffres trop bas, si l'on compare les résultats obtenus par le procédé de Varrentrapp et Will à ceux que fournit la méthode de dosage de l'azote en volume, appliquée aux mêmes substances.

Le grand nombre d'analyses de matières azotées publiées jusqu'à ce jour, d'une part; de l'autre, les services considérables que rend, dans un laboratoire de chimie agricole, l'emploi de la chaux sodée, m'engagent à insister tout particulièrement sur la valeur réelle de cette méthode et à montrer comment et pourquoi les accusations qu'on a tournées contre elle ne sont pas fondées.

Dans un travail récent, Nowak et Seegen ont cherché à établir que la combustion des matières organiques azotées, et en particulier celle des substances protéiques animales et végétales, avec la chaux sodée, ne donne pas la totalité de l'azote existant dans ces matières.

En vue de vérifier cette assertion, qui, si elle était fondée, mettrait en doute la plupart des résultats analytiques que l'on considère jusqu'ici comme acquis à la science, Petersen, Märcker, Abesser et Kreusler, de la Station agronomique de Poppelsdorf, ont repris l'étude de la question, et les résultats obtenus par ces chimistes ne laissent aucun doute sur la valeur de la méthode de Varrentrapp et Will.

Ces savants ont opéré sur de la chair de bœuf, sur des résidus de viande (employés comme aliments pour les animaux) et sur la cong lutine. Ils ont dosé l'azote par trois méthodes :

1° Méthode en volume de Dumas;

2° Méthode de Varrentrapp et Will, chaux sodée et chlorure de platine ;

3° Méthode de Varrentrapp et Will, modifiée par Péligot, chaux sodée et acide sulfurique.

Voici les résultats de ces trois séries d'analyses :

Méthodes.	Azote p. 100 trouvé dans		
	chair de bœuf.	résidu de viande.	cong lutine.
1° Dumas.	14.01	12.15	15.37
Id. corrigée ⁽¹⁾ . . .	13.77	11.99	15.18
2° Chaux sodée :			
a) titrée	13.77	12.12	14.96
b) Par pesées	13.62	12.14	15.00
avec addition de sucre.	13.79	12.13	15.01

(¹) Frésenius et d'autres analystes ont observé que dans la méthode de Dumas les nombres sont, en général, un peu trop forts,

Les nombres obtenus par les trois méthodes sont sensiblement identiques. L'addition de sucre ne change pas non plus les résultats.

L'impureté de la chaux sodée du commerce et la présence dans ce réactif de composés nitreux expliquent les différences constatées dans les analyses. Kreusler a montré qu'une chaux sodée, à laquelle il avait artificiellement incorporé des nitrates en quantités telles que la chaux sodée contient 0.03 p. 100 seulement d'azote, pouvait faire trouver, dans du sucre pur, jusqu'à 0.79 p. 100 d'azote. Il est donc essentiel d'essayer la chaux sodée, soit avec le réactif de Nessler, soit autrement, afin de s'assurer qu'elle est complètement exempte d'acide nitrique ou de composés nitreux.

Kreusler a, en outre, vérifié une remarque importante de Knop relative au chiffre trop faible qu'on peut trouver pour l'azote, dans certaines circonstances. Knop a constaté que lorsque la couche de chaux sodée que les gaz doivent traverser avant de se rendre dans le tube à boule, est trop longue, il y a une partie de l'ammoniaque formée qui se brûle et échappe, par suite, à la condensation. Kreusler est arrivé à obtenir ainsi telle perte d'azote, en augmentant la longueur de la colonne de chaux sodée, que non-seulement elle faisait disparaître l'augmentation due aux impuretés de la chaux sodée employée, mais qu'elle pouvait conduire à trouver 1.57 p. 100 d'azote en moins que n'en contenait la matière analysée.

environ 0.2 à 0.5 p. 100, ce qui tient à ce que le courant d'acide carbonique, même prolongé, n'enlève pas tout l'air qui reste adhérent à l'oxyde de cuivre. La méthode de Schlösing, que j'ai précédemment décrite, obvie entièrement à cet inconvénient et donne des résultats absolument exacts, le vide étant préalablement fait dans l'appareil.

Dosage avec chaux sodée :

	chair.	Azote p. 100 dans conglutine.	
Longueur de couche convenable	13.77	+0.39	14.96
Dosage avec couche chaux sodée impure.	14.16		
Dosage avec couche de 18 cent. chaux sodée impure. . . .	13.77		
Dosage avec couche de 35 cent. chaux sodée impure. . . .	12.20	-1.57	14.69
			35 ^{cc}
Chaux sodée impure	14.16		12.20
— pure	13.77		13.77
			<hr/>
Différence.	+0.39		1.57

La conclusion finale de ces recherches est que, bien appliquée, la méthode de la chaux sodée donne de bons résultats, et que les trois méthodes de dosage de l'azote sont également exactes.

Des recherches de Kreusler, Fleischer et Märcker, résulte aussi que l'état de division extrême de la matière est une condition importante. Les essais suivants, faits sur des sons de froment grossièrement pulvérisés ou très-finement moulus, donnent des indications utiles à enregistrer et qui peuvent expliquer aussi des divergences observées dans les dosages faits sans toutes les précautions nécessaires pour l'échantillonnage :

Sons grossiers.		Sons moulus.	
Az.	11.90		12.03
	12.08		12.03
	12.11		12.11
	12.27		12.13
	12.32		12.29
	12.41		<hr/>
M =	12.18	M =	12.12
Diff. maxim.	0.51	Diff. max.	0.2

(Méthode de la chaux sodée et acide titré.)

Par le chlorure de platine, ils ont trouvé :

$$\left. \begin{array}{r} 11.95 \\ 11.96 \\ 12.08 \end{array} \right\} \text{ moy. } = 12.00$$

Conclusion : La méthode de la chaux sodée bien appliquée donne des résultats sur lesquels on peut compter.

Ces dosages sur des matières de grains différents confirment les bons effets à attendre du traitement préalable, par l'acide sulfurique, des matières à analyser, que je recommande pour toutes les substances d'une division mécanique imparfaite et sur lequel je reviendrai.

VI. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE.

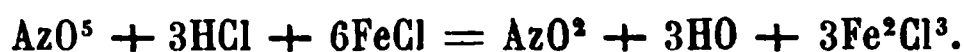
30. — **Méthode de Th. Schloësing.** — L'azote à l'état de combinaison organique n'est qu'une des formes sous lesquelles nous avons à doser ce gaz dans les produits agricoles. Combiné à l'oxygène, l'azote se rencontre dans les sols, les végétaux et les engrais, à l'état d'acide nitrique dont la détermination exacte, grâce aux recherches de Th. Schloësing, ne présente plus aujourd'hui de difficultés.

Le dosage exact et rapide de l'acide nitrique a constitué jusqu'à ces dernières années un *desideratum* important pour les chimistes qui ont de fréquentes analyses de nitrates et d'engrais azotés à effectuer. Parmi les méthodes assez nombreuses qui ont été proposées pour faire ce dosage, aucune ne remplissait les conditions d'exactitude, de rapidité et de simplicité que doit offrir un procédé destiné à l'analyse des matières agricoles : les unes conduisent à des résultats inexacts lorsqu'on a affaire à des

mélanges de nitrates, d'ammoniaque et de matières organiques ; les autres exigent une longue série de manipulations qui les rendent inapplicables quand on a un grand nombre d'analyses à effectuer.

La méthode de Th. Schlœsing modifiée pour les essais d'engrais, la seule que nous décrirons ici, joint à une grande exactitude une simplicité et une rapidité d'exécution qui lui donnent sur toutes les méthodes proposées jusqu'ici une incontestable supériorité. C'est la seule qui soit employée à la Station agronomique de l'Est ; de très-nombreux dosages d'acide nitrique exécutés dans mon laboratoire, me permettent de la recommander tout particulièrement. Applicable en présence des matières organiques et des sels ammoniacaux qui ne gênent en rien sa marche, la méthode de Th. Schlœsing rend les plus grands services dans les laboratoires agricoles.

31. — Principe de la méthode rigoureuse. — Lorsqu'on introduit un nitrate dans une liqueur bouillante tenant en dissolution un sel de protoxyde de fer et de l'acide chlorhydrique en excès, l'acide nitrique est décomposé exactement en un équivalent de bioxyde d'azote, gaz que l'ébullition dégage complètement, et en trois équivalents d'oxygène employés à faire passer à l'état de sel de sesquioxyde six équivalents de sel ferreux. Quand celui-ci est, par exemple, du protochlorure, la réaction est représentée par la formule :



On sait que cette réaction a été utilisée, d'abord par Gossart, puis par Pelouze, pour l'essai des nitrates. C'est encore sur elle que Th. Schlœsing a fondé un procédé qui diffère essentiellement des méthodes antérieures ; car, au lieu de déterminer la quantité de sel de fer suroxydé par l'acide nitrique, il a réussi à recueillir le bioxyde d'azote

produit, à l'isoler, puis à lui rendre du gaz oxygène qui régénère l'acide nitrique. Celui-ci est alors dosé par une liqueur alcaline titrée. Cette méthode offre toute sécurité parce qu'elle est directe, la réaction employée n'étant plus qu'un moyen de faire passer momentanément l'acide nitrique par un état gazeux qui permet de le séparer exactement de toutes les substances qui l'accompagnent. De plus, les matières d'origine organique, qui rendent inapplicable le procédé de Pelouze, ne troublent pas la réaction fondamentale et ne nuisent point à la précision des résultats. La séparation du bioxyde d'azote et sa transformation en acide exigent des manipulations assez délicates, auxquelles il faut avoir recours chaque fois que l'on veut obtenir des résultats rigoureux, dans des recherches sur la nitrification et pour le dosage de l'acide nitrique dans le sol par exemple, mais dont on peut se dispenser pour l'essai des engrais. Je vais décrire cette excellente méthode devenue classique aujourd'hui en France et à l'étranger. Je ferai connaître ensuite les simplifications que l'auteur y a récemment apportées et qui en font un procédé à la fois très-exact et très-rapide pour l'examen des engrais. Je commencerai par indiquer le mode de préparation de la liqueur de protochlorure de fer.

32. — Préparation du chlorure de fer. — On attaque, dans un ballon de 2 litres environ, 200 grammes de petits clous, par l'acide chlorhydrique, à une température modérée; l'acide sera versé par petites fractions, jusqu'à dissolution complète du fer. La liqueur sera filtrée, pour être débarrassée du charbon en suspension, et reçue dans une carafe de 1 litre, qu'on achèvera de remplir avec les eaux de lavage du filtre.

33. — Description de l'appareil. — La figure 4 représente l'appareil imaginé par Th. Schlösing. L'acide chlorhydrique, le protochlorure de fer et l'acide nitrique

réagissent dans un ballon, A; le bioxyde d'azote se rend, avec beaucoup de vapeurs d'acide chlorhydrique, dans une cloche, C, placée sur une cuve à mercure et remplie exac-

Appareil pour le dosage des acides azotiques.

tement par du mercure et du lait de chaux. Lorsque les vapeurs acides sont entièrement absorbées par l'alcali, le bioxyde d'azote est transvasé de la cloche C dans un ballon, B. E est un réservoir d'oxygène dans lequel on puisera le gaz pour l'introduire dans le ballon B et transformer le bioxyde d'azote en acide azotique.

34. — Marche de l'analyse. — Entrons dans le détail des manipulations.

On commence par introduire la solution de la matière à analyser dans le ballon A, dont on engage le col, étiré d'avance, dans un tube en caoutchouc, *a*; ce tube est lié sur un tube en verre, de très-petit diamètre, et ce dernier porte un deuxième tube de caoutchouc de petit diamètre intérieur et de 15 centimètres environ de longueur. Il est essentiel qu'avant la réaction du nitrate sur le protochlorure de fer, le ballon soit purgé d'air; sinon

le bioxyde d'azote serait immédiatement converti, en tout ou en partie, en acide hypoazotique absorbable par la dissolution alcaline de la cloche B. On fait donc bouillir la solution azotique jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume; la solution à analyser étant neutre, il ne peut se perdre d'acide azotique pendant l'ébullition.

L'air étant chaud, il s'agit d'introduire dans le ballon A le protochlorure de fer et l'acide chlorhydrique. A cet effet, avant d'arrêter l'ébullition, on plonge l'extrémité du tube *a* dans un verre contenant un mélange, à parties égales, de protochlorure de fer, préparé comme je l'indique § 32, et d'acide chlorhydrique, puis on éloigne la lampe; le ballon se refroidissant, le sel de fer est bientôt absorbé. On modère l'absorption à sa guise en serrant plus ou moins le tube *a* entre les doigts; quand il ne reste plus que très-peu de dissolution ferreuse au fond du verre, on y verse de l'acide chlorhydrique qu'on laisse absorber à son tour. Cette addition d'acide est suivie de deux ou trois autres; l'acide est ainsi versé par fractions, afin d'assurer le lavage du tube *a* dans toute sa longueur. On conçoit que si ce dernier retenait du chlorure de fer, ce sel serait entraîné plus tard dans la cloche B, où l'oxyde de fer produirait une perte de bioxyde d'azote.

Après l'introduction de l'acide, on ferme le tube *c* en l'engageant dans une pince faite simplement avec un morceau de gros fil de fer plié en deux; on plonge son extrémité dans le mercure de la cuve, et on l'introduit dans la cloche C. On replace la lampe sous le ballon A pour produire la réaction qui transforme l'acide nitrique en bioxyde d'azote, puis il faut déboucher le tube *a* en retirant la pince. Ici se présente une difficulté apparente: si on se hâte de retirer la pince, on est menacé d'une absorption de mercure dans le ballon; si l'on tarde, on doit redouter une explosion. Il est facile de conjurer ce

double danger en enlevant la pince dès que la lampe est placée sous le ballon et en remplaçant son effet par la pression des doigts. On desserre légèrement jusqu'à ce qu'apparaisse à la base du tube une colonne de mercure ; à de très-courts intervalles de temps, on diminue avec précaution la pression des doigts, afin d'observer si la tendance de la colonne est toujours ascensionnelle ; quand cette tendance devient inverse, on peut lâcher le tube *a*. Sept à huit minutes suffisent pour que la réaction soit complète ; quand elle est terminée, on retire le tube *a* de la cloche C ; dans cette dernière, on a introduit à l'avance, à l'aide d'une pipette recourbée, un lait de chaux épais et privé d'air par une courte ébullition ; le bioxyde d'azote s'y dépouille de toute trace de vapeur acide. Il s'agit ensuite de faire passer le gaz dans le ballon B, où il doit reprendre l'état d'acide nitrique. La cloche C se termine par une pointe sur laquelle on devra pouvoir adapter un tube en caoutchouc ; le ballon B, de son côté, a un col étiré à la lampe, qui s'engage dans un tube en caoutchouc *b* ; celui-ci s'engage à son tour sur un tube de verre, *c*, courbé à angle droit et portant à son extrémité un deuxième tube en caoutchouc, de 10 centimètres de longueur. Le ballon B contient de l'eau pure qu'on fait bouillir jusqu'à ce que l'air soit complètement chassé, puis on adapte le tube *b* sur la pointe de la cloche et l'on casse l'extrémité de cette pointe. La vapeur se précipite d'abord dans la cloche, mais bientôt un courant inverse se produit et le bioxyde d'azote passe dans le ballon. Si l'absorption est trop rapide, on la modère en comprimant le tube *b* entre les doigts ; on l'arrête tout à fait quand la chaux arrive dans la cloche à la hauteur du bord du tube *b*, et on rend la liberté à la main qui dirigeait l'absorption, en plaçant à cheval sur le tube *b* la pince en fer dont il a déjà été question.

Actuellement, la majeure partie du bioxyde d'azote est entrée dans le ballon B, mais il en reste dans les tubes *b*, *e* et dans le sommet de la cloche.

Pour balayer le reste du gaz, on introduit dans la cloche par son ouverture inférieure, bien entendu, 20 à 30 centimètres cubes d'hydrogène exempt d'oxygène (¹). On fait absorber ce gaz à son tour, puis la pince étant replacée sur le tube *b*, on détache celui-ci de la cloche. Le réservoir d'oxygène E porte un tube en caoutchouc, *d*, muni d'un robinet, *r*, et terminé par un petit tube en verre; on engage le tube *b* dans le caoutchouc *f*, on ouvre le robinet *r*, et on enlève la pince. L'oxygène se précipite dans le ballon. On referme *r*, on sépare les deux tubes *b* et on attend un quart d'heure, temps nécessaire pour la complète condensation des vapeurs azotiques. Il reste à doser l'acide nitrique avec une liqueur titrée de chaux; il n'y a rien à dire de cette opération, si ce n'est que la liqueur alcaline ayant été titrée comme à l'ordinaire, avec de l'acide sulfurique, on multiplie le nombre trouvé par $\frac{54}{40}$, rapport des équivalents des acides azotique et sulfurique pour transformer le titre, obtenu par rapport à l'acide sulfurique, en sa valeur correspondante en acide azotique. Au lieu d'introduire d'abord la dissolution du tube dans le ballon A, on peut commencer par y faire bouillir le protochlorure de fer et introduire la dissolution comme l'acide chlorhydrique, par absorption.

(¹) On se procure, en quelques minutes, de l'hydrogène pour plusieurs analyses en attaquant quelques fragments de zinc par l'acide sulfurique étendu dans une petite cloche munie d'un tube de dégagement. Avant de recueillir le gaz, on chasse parfaitement l'air du tube en déterminant, par la chaleur, une formation de mousse dans la cloche. Cette mousse, montant jusqu'au tube de dégagement, expulse tout l'air.

35. — **Remarques importantes.** — On sait que du bioxyde d'azote placé dans une cloche, en présence d'une dissolution alcaline, ne se transforme pas en acide azotique, mais en acide azoteux que l'alcali absorbe bientôt; ainsi, un seul équivalent d'oxygène, et non pas trois, suffit pour faire disparaître un équivalent de bioxyde d'azote, et quand il s'agit d'un dosage d'acide nitrique par le procédé de Schloësing, 1 d'oxygène en poids fait perdre 6,75 d'acide. On ne saurait donc apporter trop de soin à bien chasser l'air des appareils. Une ébullition prolongée suffit pour purger parfaitement les deux ballons A et B. Quant à la cloche C, elle pourrait retenir quelques bulles d'air attachées à la paroi si, pour la remplir de mercure, on la plongeait simplement dans la cuve; on évitera cet inconvénient en n'y introduisant le mercure qu'après l'avoir remplie d'eau.

Après cinq ou six dosages, il faut remplacer les deux tubes *a*; l'acide chlorhydrique bouillant désagrège rapidement le caoutchouc vulcanisé, et après quelques opérations, le tube *a* s'obstrue ou se déchire.

Au moment où la pointe de la cloche C doit être brisée, elle se trouve engagée et cachée dans un tube en caoutchouc; de là, pour elle, une condition de forme, sans laquelle on court risque de manquer l'analyse. Si la pointe est trop arrondie, il est malaisé de la casser par la pression des doigts sur le tube qui l'entoure; si elle est trop effilée, on la brisera le plus souvent en l'introduisant dans le tube. On trace à l'extrémité, avec un tire-point bien aigu, un trait. La même cloche peut servir en quelque sorte indéfiniment. A l'extrémité de la pointe se trouve toujours une petite quantité de chaux retenue là par capillarité; si l'on attendait le refroidissement du ballon B avant de casser la pointe, cet alcali serait projeté dans les tubes *c* et *b*, et pourrait pénétrer jusque dans le ballon;

de là une erreur grave. C'est pour éviter cet inconvénient qu'on ne cesse de chauffer le ballon qu'au moment où la pointe est brisée; la vapeur, ayant atteint une pression supérieure à celle de l'atmosphère, s'élance dans la cloche, et la chaux est projetée par elle en dedans, au lieu de l'être en dehors par le bioxyde d'azote.

La cloche C est simplement une allonge ordinaire étirée dans sa partie rétrécie. Pendant que la réaction s'opère dans le ballon A, il arrive souvent que les vapeurs ne se condensent pas assez rapidement dans la cloche, qui court alors le risque d'être renversée; en pareil cas, on la tient plongée dans la cuve, qui sert ainsi de réfrigérant. Elle doit être de trois à quatre fois le volume du gaz que l'on pense y recueillir.

Lorsque les tubes en caoutchouc sont de petits diamètres et qu'on ne distingue pas à l'intérieur la trace de la soudure, il est inutile de les lier; il suffit de graisser les tubes en verre sur lesquels on les applique.

36. — Modification au procédé. — Depuis la publication de son mémoire, Schlœsing a simplifié les manipulations par lesquelles on transforme l'acide nitrique en bioxyde d'azote. Le ballon A est remplacé par une très-petite cornue portant au haut de la panse à l'opposé du col un tube dans lequel pénètre un petit entonnoir effilé, servant à introduire successivement la dissolution de nitrate, du chlorure de fer concentré, de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'eau. Le chlorure de fer et l'acide chlorhydrique sont versés dans le vase qui contenait la dissolution de nitrate, et lui servent de lavage. L'intérieur du petit tube et la queue de l'entonnoir doivent être graissés légèrement pour éviter que les liquides introduits ne se répandent dans l'intervalle. Au col de la cornue est adapté le tube à dégagement *a* (fig. 4), qui doit conduire les gaz dans la cloche C. Après l'introduction des

liquides, on fait passer dans la cornue un courant d'acide carbonique pur, produit au moyen de l'appareil continu de H. Deville. Un robinet placé à la jonction de l'appareil et de la cornue permet de régler le courant. L'air est bientôt entièrement expulsé; on ferme alors le robinet, on place la cloche C sur l'orifice du tube à dégagement et on chauffe la cornue pour produire du bioxyde d'azote. Pendant la réaction on ouvre légèrement, à deux ou trois reprises, le robinet d'amenée de l'acide carbonique pour chasser de la tubulure le bioxyde d'azote qui pourrait s'y accumuler. En définitive, on voit que cette modification consiste simplement à expulser l'air du vase où se fait la réaction au moyen de l'acide carbonique, au lieu d'avoir recours à une ébullition préalable de l'eau dans le ballon A.

37. — Dosage de l'acide nitrique à l'état de bioxyde d'azote ⁽¹⁾. — A la méthode rigoureuse que nous venons de décrire, on peut substituer très-avantageusement, dans la plupart des cas, le procédé suivant, imaginé par Th. Schlöesing spécialement pour les essais de nitrates de soude et de potasse. L'expérience m'a démontré que ce procédé peut être appliqué avec succès à la recherche de l'acide nitrique dans presque tous les cas, j'ai donc cru devoir comprendre sa description dans le chapitre des méthodes générales.

J'indiquerai, aux paragraphes relatifs à l'analyse des engrais composés, le traitement à faire subir aux matières qui contiennent des nitrates, pour rendre le procédé applicable dans les divers cas où le chimiste devra y recourir. Pour le moment, je me bornerai à faire connaître la méthode générale et à préciser la limite d'exactitude des résultats qu'elle fournit.

(1) Cours inédit du Conservatoire des Arts et Métiers.

38. — Principe de la méthode. — Supposons qu'une dissolution de protochlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique soit mise en ébullition dans un petit ballon dont le bouchon porte deux tubes (fig. 5 et 6) : l'un à dégagement, conduisant gaz et vapeurs dans une cuve à eau ; l'autre, droit, plongeant par son extrémité inférieure dans le liquide et surmonté par en haut d'un entonnoir. L'air contenu dans le ballon ayant été complètement expulsé par l'ébullition, nous introduisons lentement, par le tube droit, une dissolution d'un nitrate : la réaction connue commence à l'instant, et il se dégage du bioxyde d'azote que nous recueillons dans une cloche pleine d'eau. Le gaz ainsi obtenu est en quantité proportionnelle à l'acide nitrique employé ; la détermination de celui-ci doit donc pouvoir se déduire aisément de la mesure du volume du gaz. Mais plusieurs objections s'élèvent contre un tel mode d'évaluation : d'abord, la mesure exacte d'un volume gazeux comporte celle de la température et de la pression atmosphérique ; or, un procédé d'analyse est bien près de cesser d'être industriel quand on y introduit des corrections calculées sur des observations du thermomètre et du baromètre. En second lieu, le bioxyde d'azote est très-légèrement soluble dans l'eau ; on doit en perdre pendant qu'il traverse l'eau contenue dans la cloche ou qu'il séjourne sur la cuve. Une cause de perte plus grave peut-être est la présence de l'oxygène dissous dans l'eau par contact direct ou par diffusion ; les deux gaz doivent se rencontrer et former des acides nitreux et nitrique que l'eau dissout et fait disparaître. — Th. Schlœsing a trouvé un moyen bien simple de supprimer d'un coup ces diverses objections ; c'est de faire deux opérations comparables, l'une avec un poids déterminé d'un nitrate pur, l'autre avec un poids égal du nitrate qu'on veut essayer. Les deux volumes de bioxyde d'azote ainsi

obtenus sont dans les mêmes conditions de température et de pression atmosphérique, et resteront proportionnels, sous ce rapport, aux quantités de nitrates qui les auront produits; ils auront d'ailleurs été recueillis dans des circonstances identiques et auront subi les mêmes causes de pertes; sous ce rapport encore, on doit penser que leur comparabilité ne sera pas sensiblement atténuée; c'est ce que l'expérience a du reste démontré. De nombreux essais de vérification ont permis de constater en outre que le bioxyde d'azote peut rester dans une cloche, sur la cuve à eau, pendant plusieurs heures, sans subir des altérations de volume dont il faille tenir compte, et qu'une dizaine d'essais de nitrate peuvent se succéder (sans qu'il soit nécessaire de changer le sel de fer dans le ballon) avec une telle rapidité que la détermination d'un volume de gaz-type auquel on comparera tous les autres ne peut être considérée comme une complication sérieuse de la méthode.

Il suffit de 300 à 400 milligrammes de nitrates pour produire une centaine de centimètres cubes de bioxyde d'azote. L'emploi d'aussi faibles quantités de sels présenterait l'inconvénient de ne pas offrir la certitude nécessaire sur l'homogénéité de la prise d'essai. Il est préférable d'opérer sur des liqueurs obtenues en dissolvant sous un volume donné des quantités assez grandes de nitrate.

Ces dissolutions seront de deux sortes : les unes, *normales*, contiendront sous un volume déterminé des poids, convenus une fois pour toutes, de nitrate de soude, pour les essais de nitrate de soude du commerce, ou de nitrate de potasse pour les essais du salpêtre; les autres, préparées avec les mêmes poids de sels à analyser et sous les mêmes volumes, seront préparées pour chaque analyse à faire.— Le rapport entre les volumes de bioxyde d'azote fournis par la dissolution du sel commercial et par la dissolution

normale donnera immédiatement le titre du sel. Par exemple, s'il s'agit d'un essai de nitrate de soude et que le rapport entre les volumes de gaz soit 0,86, le sel essayé contiendra 86 p. 100 de nitrate de soude.

On voit que, dans cette méthode, le poids des sels employés pour la préparation des liqueurs normales, le volume de ces liqueurs, la fraction de la liqueur normale employée à l'analyse sont arbitraires. La seule condition pour que les résultats des essais soient comparables, c'est que toutes les circonstances des opérations soient identiques pour les liqueurs normales et pour les liqueurs d'essai.

J'indiquerai plus loin, à l'occasion de l'analyse des nitrates, des engrais composés et des sols ou autres produits agricoles, la marche à suivre pour ramener le dosage de l'acide nitrique, dans les substances qui en renferment très-peu, à un dosage d'acide nitrique par la méthode applicable aux nitrates de soude et de potasse du commerce.

Ces préliminaires étant bien compris, passons à la description de l'outillage nécessaire pour les dosages d'acide nitrique et à la marche à suivre pour effectuer l'analyse.

39. — Description de l'appareil. — Dans un ballon, B (fig. 5), d'une capacité de 200 centimètres cubes environ, on verse 40 centimètres cubes (à peu près) d'une dissolution de protochlorure, dont la préparation est indiquée § 32, puis un égal volume d'acide chlorhydrique du commerce (exempt d'acide nitrique). On coiffe le ballon d'un bouchon en caoutchouc *c*, qui est traversé par deux tubes. Le tube *a*, deux fois recourbé, sert au dégagement du bioxyde d'azote. Sa partie horizontale est pincée entre les mâchoires d'un support Gay-Lussac ; son extrémité est reliée par un tube de caoutchouc à un tube (fig. 6) qui plonge dans l'eau d'une cuve et fait ainsi fonction de

serpentin pour condenser les vapeurs produites en B ; il aboutit dans un petit têt en plomb, *t* (fig. 6), sur lequel

Fig. 6.

R

Fig. 6. Appareil pour l'analyse des nitrates.

sera posée la cloche à gaz graduée. L'autre tube est droit ; il descend jusqu'au fond du ballon ; il est relié à un petit

entonnoir par un tube de caoutchouc. Une pince, mise à cheval sur le caoutchouc, l'écrase et ferme la communication entre l'intérieur du ballon et l'air extérieur. Le tube droit est capillaire, on verra bientôt pour quel motif.


Après l'introduction du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique et la mise en place du bouchon, on verse dans l'entonnoir 2 ou 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, dans le seul but de chasser l'air que renferme le tube capillaire, et l'on pince le caoutchouc avant que l'entonnoir soit vide, de manière que le tube capillaire reste plein de liquide. Sans cette précaution, le tube *bb* fournirait de petites quantités d'air pendant la réaction, ce qui occasionnerait une légère erreur. On chauffe alors le liquide et on y entretient une ébullition assez vive. Le chauffage peut être fait par un bec à gaz Bunsen, muni d'une couronne qui divise la flamme en plusieurs jets et abrité des courants d'air par une enveloppe servant en même temps de support au ballon. A défaut de gaz, on peut employer une lampe à alcool. Bientôt l'air est complètement chassé, comme l'indique la condensation des vapeurs dans le serpentin sans résidu gazeux : alors, après avoir placé sur le têt une cloche graduée et pleine d'eau, maintenue par le support *s*, on laisse tomber dans l'entonnoir le contenu d'une pipette de 5 centimètres cubes remplie de la solution à essayer. On ouvre la pince et le liquide circule lentement dans le ballon. Le petit diamètre du tube capillaire a précisément pour effet de retarder l'arrivée du liquide froid, autrement l'ébullition s'arrêterait net et l'on aurait une absorption. Avant que l'entonnoir soit tout à fait vide, on le rince en faisant couler sur les bords environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique qui descendent à leur tour par le tube capillaire. On fait un nouveau rinçage avec dix autres centimètres cubes d'acide, puis on serre le caoutchouc avec la

pince en ayant bien soin de ne pas laisser pénétrer l'air dans le tube *bb*. Pendant l'introduction de la liqueur nitrique et des deux lavages, la réaction s'effectue et continue encore deux ou trois minutes après; on est prévenu de sa fin quand les vapeurs qui se condensent dans le serpentín y forment une colonne liquide qui n'est pas interrompue par des bulles de gaz. Il est essentiel que le serpentín *b* soit de petit diamètre, afin que ces dernières bulles de bioxyde d'azote soient entraînées au dehors par les liquides de la condensation; dans un tube trop large, ces bulles resteraient attachées au verre. Quand l'opération est terminée, on enlève la cloche, on la remplace par une autre et on recommence immédiatement un nouvel essai, en se gardant bien d'interrompre l'ébullition.

40. — **Cuve à eau.** — Disons quelques mots de la disposition de la cuve à eau. Elle est représentée en perspective dans la figure 5, en élévation dans la figure 6; c'est une simple boîte en bois doublée de plomb; contre la paroi opposée à l'expérimentateur sont établis des gradins *e e' e'' e''' e''''*, sur lesquels on place les cloches graduées *e e' e''* après qu'elles ont reçu le bioxyde d'azote. Ils permettent d'égaliser à très-peu près le niveau de l'eau dans les cloches, de sorte que les pressions soient partout les mêmes et que les volumes soient comparables. La stabilité des cloches est assurée par des fils de cuivre tendus entre deux montants en bois, *e e'*, et reliés transversalement en divers points. Les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se condensent dans le serpentín et sont rejetées ensuite dans la cuve finiraient par donner à l'eau un degré d'acidité que la main de l'opérateur ne supporterait pas. Il convient donc de renouveler continuellement cette eau; c'est la fonction du tuyau A, dont le débit est réglé par un robinet. Au reste, la partie de la cuve où se fait la condensation

de l'acide est une simple rigole séparée de la cuve par un pont (fig. 6) qui s'élève sous l'eau jusqu'à 2 ou 3 millimètres de la surface.

Par cette disposition, l'acide ne pénètre pas dans la cuve proprement dite, mais il est emporté incessamment par la tubulure du trop-plein R.

L'eau introduite par la dissolution nitrée et l'acide chlorhydrique s lavages, remplace dans chaque essai les liquides distillés par l'opération précédente, et comme on est libre d'introduire plus ou moins d'acide, il est bien facile de maintenir à peu près constant le volume du liquide bouillant en B.

Quand on a fini de traiter dans l'appareil toutes les dissolutions qu'on se propose d'essayer, y compris la liqueur normale, il faut avoir soin de n'éteindre le feu qu'après avoir soulevé hors de l'eau l'extrémité du serpentin, pour éviter une absorption brusque d'eau froide qui pourrait briser le ballon. Toutes les cloches étant disposées sur les gradins à hauteur convenable, il reste à faire la lecture des volumes de gaz en plaçant l'œil dans le plan horizontal qui passe par le niveau commun, et à calculer le rapport de chaque volume observé au volume type.

Les tables calculées à la Station agronomique de l'Est et qui donnent, par une simple lecture, la richesse en nitrate et en azote de la matière analysée, sont d'un usage très-commode. (Voir Appendice, Tables 1 à 40.)

41. — Préparation des liqueurs. — Il faut maintenant poser les conventions à suivre dans la préparation des dissolutions normales des nitrates de potasse et de soude et des dissolutions des nitrates à essayer.

a) Liqueurs normales. — Les cloches de 100 centimètres cubes graduées en centièmes ou en demi-centièmes sont bien assez grandes pour permettre une lecture approchée à moins d'un quart de centimètre cube. Mais

l'erreur de lecture étant la même pour tous les volumes de gaz, il est évidemment avantageux d'y mesurer des volumes aussi grands que possible, c'est-à-dire voisins de 100 centimètres cubes. Ainsi, les liqueurs normales devront avoir des titres tels que 5 centimètres cubes donnent environ 100 centimètres de bioxyde d'azote, à la pression moyenne de 760^{mm} de mercure et à une température ordinaire, estimée à 20° centigrades. Calculons ces titres.

L'équivalent de l'hydrogène étant pris pour unité, celui du nitrate de potasse est 101, celui du bioxyde d'azote, 30.

$$\begin{array}{rcl} 101 \text{ de nitrate de potasse donnent ainsi} & 30 \text{ de bioxyde} \\ 1^{\text{gr}} & \text{—} & \text{donnent donc} \quad \frac{30}{101} = 0^{\text{gr}},297. \end{array}$$

Le litre de bioxyde d'azote à 0° et à 760^{mm} pèse, en nombres ronds, 1^{gr},35; donc le poids de 0^{gr},297 correspond à un volume de $\frac{0,297}{1,35} = 220$ centimètres cubes, lequel, passant à 20°, devient 231 centimètres cubes.

Ainsi, 1 gramme de nitrate de potasse donne 231 centimètres cubes de bioxyde d'azote; donc 0^{gr},433 donnent 100 centimètres cubes.

Un calcul analogue fait pour le nitrate de soude, dont l'équivalent est 85, montre que :

0^{gr},364 de nitrate de soude donnent également 100 centimètres cubes AzO².

Comme la température peut dépasser 20°, il convient d'abaisser un peu ces quantités de sel; nous prendrons les poids suivants :

Nitrate de potasse.	0 ^{gr} ,400
Nitrate de soude.	0 ,330

Ces poids de sel sont dissous dans 5 centimètres cubes ; donc les liqueurs normales contiendront par litre :

Celle de nitrate de potasse. 80 grammes.

Celle de nitrate de soude 66 grammes.

Pour être certain de la dessiccation des sels destinés à la préparation des liqueurs normales, on fera bien de les fondre d'abord dans une capsule de porcelaine ou de platine. Après refroidissement, on les concassera dans un mortier bien sec et l'on procédera immédiatement aux pesées. On mettra ensuite chaque sel à dissoudre dans une carafe jaugée de 1 litre, avec 600 à 800 centimètres d'eau. Après dissolution complète, on achèvera de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée, en ayant soin d'effectuer le mélange par agitation. Ces liqueurs normales seront ensuite renfermées dans des flacons secs bouchés à l'émeri.

b) Solution à analyser. — Quant aux sels du commerce (salpêtre ou nitrate de soude), après un échantillonnage soigné, on en pèsera 80 grammes ou 66 grammes (suivant la base des nitrates à analyser) qu'on dissoudra dans l'eau distillée; on filtrera les liqueurs pour éliminer les matières terreuses, l'entonnoir étant placé directement sur la carafe jaugée. Après des lavages suffisants, on achèvera de remplir la carafe jusqu'au trait de jauge.

Il est facile de se convaincre que 30 ou 40 centimètres cubes de la dissolution dont j'ai donné la préparation (voir § 32) peuvent servir à plusieurs analyses consécutives.

En effet, la quantité de fer correspondant à 0^{gr},330 de nitrate de soude est 0^{gr},660. Or, 40 centimètres cubes de la dissolution contiendraient 8 grammes de fer, c'est-à-dire 12 fois 0,660 à peu près ; ils pourront donc servir à douze analyses.

Th. Schloesing a soumis cette méthode à un contrôle direct dont je vais indiquer les résultats absolument satisfaisants :

Il a préparé cinq solutions de nitrate de soude pur, à des titres différents :

I.	6 ^{gr} ,400	dans 100 ^{cc}
II.	6 ,109	id.
III.	5 ,790	id.
IV.	5 ,515	id.
V.	5 ,305	id.

Les rapports des titres des quatre dernières à la première sont :

Pour II.	95 ^{gr} ,45	p. 100.
III.	90 ,47	—
IV.	86 ,17	—
V.	82 ,89	—

Les cinq volumes de bioxyde d'azote donnés par l'analyse sont :

I.	93 ^{cc} ,6.
II.	89 ,3.
III.	84 ,5.
IV.	80 ,8.
V.	77 ,5.

Les rapports des quatre derniers au premier sont :

	Trouvé.	Théorique.
Pour II.	95.3.	95.45.
III.	90.3.	90.47.
IV.	86.3.	86.17.
V.	82.8.	82.89.

On voit que l'accord est aussi complet qu'on peut le demander à un procédé industriel.

Ainsi la vérification du procédé est faite pour les cas où l'on analyse des matières riches en acide nitrique, telles que les nitrates de commerce.

Passons au cas des matières pauvres, comme il s'en présente souvent dans les engrais composés.

On a préparé les quatre dissolutions suivantes :

VI.	2 ^{gr} ,9735	nitrate de soude	dans 100 ^{cc} .
VII.	2 ,017	—	—
VIII.	0 ,993	—	—
IX.	0 ,5185	—	—

Rapports calculés des titres de ces dissolutions au titre de la solution I :

VI.	46.46	p. 100.
VII.	31.51	—
VIII.	15.51	—
IX.	8.101	—

On a soumis ces dissolutions à l'analyse ; on a opéré en même temps sur la dissolution I ; les cinq volumes de bioxyde d'azote obtenus ont été :

I.	94 ^{cc} ,0.
VI.	43 ,9.
VII.	30 ,1.
VIII.	15 ,0.
IX.	8 ,1.

Rapport des quatre derniers au premier :

	Trouvé.	Théorique.
VI.	46.7 p. 100.	46.46.
VII.	32.0 —	31.51.
VIII.	15.95 —	15.31.
IX.	8.61 —	8.101.

L'accord n'a donc plus lieu à un demi p. 100 près, ce qui tient à ce que les conditions des opérations ne sont plus absolument comparables, les quantités de gaz dégagées à travers l'eau étant très-différentes. Si on veut.

atteindre, dans le cas des dissolutions pauvres, le degré d'approximation obtenu avec les dissolutions riches, rien n'est plus facile : il suffit, comme je l'indiquerai à propos des engrais, d'employer à l'analyse le double, le triple de liquide, c'est-à-dire 2, 3, 4 pipettes de 5 centimètres cubes, et de diviser par 2, 3, etc... le titre fourni par l'analyse.

VII. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

42. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

— L'analyste qui s'occupe spécialement de l'examen chimique des matières agricoles peut avoir à doser l'azote à l'état d'ammoniaque dans un grand nombre de produits tout à fait différents : dans l'air, dans le sol, dans les eaux d'égout ou les eaux vannes, dans l'eau de pluie, dans les fumiers, les excréments, et enfin dans les engrais industriels, sulfate d'ammoniaque, engrais résultant du traitement des matières animales par l'acide sulfurique, etc. L'azote peut exister, sous forme d'ammoniaque seulement, dans les produits à analyser ou s'y rencontrer associé à l'azote organique ou à l'acide nitrique, ou à tous deux à la fois.

On trouvera l'examen de ces divers cas aux chapitres spéciaux consacrés à ces différentes matières. Je me bornerai pour l'instant à indiquer la méthode générale de dosage de l'ammoniaque, renvoyant pour les détails particuliers à chaque substance aux chapitres suivants.

La méthode imaginée par Bineau, employée par Bousingault et modifiée par Schloësing pour la recherche de traces d'ammoniaque (voir *Dosage de l'ammoniaque dans l'air*), et fondée sur le déplacement par une base fixe de l'ammoniaque existant à l'état de sel dans une dissolution, est celle qui fournit les résultats les plus exacts. C'est la

seule que je décrirai ici. Nous supposerons l'ammoniaque en dissolution dans l'eau et combinée à un acide pouvant former avec la chaux ou la magnésie un sel fixe.

43. — Description de l'appareil. — L'appareil dis-

Fig. 7.

Appareil de Boussingault pour le dosage de l'ammoniaque.

tillateur dont se sert Boussingault est représenté par la figure 7. C'est un ballon de verre d'une capacité qui varie, suivant les cas, de 500 centimètres cubes à 1,500 centi-

mètres cubes, reposant sur un réchaud ou sur un support à gaz. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes : l'un, *b*, est droit, l'autre est un tube en S qui sert à introduire la dissolution de la matière contenant l'ammoniaque et l'eau de lavage. — Le tube *b* est recourbé en *a*, comme l'indique la figure ; il conduit la vapeur qui se dégage du ballon dans le réfrigérant.

Le diamètre du tube *b* est d'environ un centimètre ; il est nécessaire que ce tube ait au moins ce diamètre pour que, pendant l'ébullition, il n'y ait pas de liquide entraîné. Le bouchon qui ferme le col du ballon doit être en liège de très-bonne qualité, auquel cas tout mode de couverture, caoutchouc, lut, etc., peut être, sans inconvénient, négligé. L'extrémité du tube qui pénètre dans le serpentin doit être également assujettie par un bon bouchon en liège.

44. — Marche de l'analyse. — L'appareil étant ainsi disposé et le réfrigérant rempli d'eau et alimenté soit par un flacon de Mariotte, soit mieux par un réservoir, on introduit, dans le ballon, de la magnésie calcinée complètement exempte d'ammoniaque ; on ferme convenablement les deux bouchons qui relient le ballon au serpentin, on place à l'extrémité de ce dernier un matras à fond plat contenant l'acide sulfurique titré comme il est dit pages 56 et suiv., en s'arrangeant de manière que l'extrémité du tube du serpentin plonge de 4 à 5 millimètres dans l'acide titré. On verse alors le liquide ammoniacal par le tube en S et on lave avec soin ce dernier avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque.

On ajoute ensuite assez d'eau par le tube en S pour que le volume du liquide du ballon soit égal à 250 centimètres cubes. Tout est alors prêt ; on allume le gaz placé sous le ballon et l'on porte le liquide à l'ébullition ; les vapeurs se condensant dans le serpentin, viennent se rendre dans l'acide sulfurique titré ; on continue à faire bouillir jus-

qu'à ce qu'on ait recueilli dans le ballon B 100 centimètres cubes de liquide, soit les $\frac{2}{3}$ de la liqueur contenue primitivement dans le ballon A ; on est certain à ce moment, comme l'a établi Boussingault, que toute l'ammoniaque a passé à la distillation.

On retire doucement le petit ballon de dessous le serpentin, on lave avec précaution, à l'aide d'une pissette, la partie du serpentin qui plongeait dans l'acide sulfurique en faisant tomber l'eau de lavage dans le matras B. On éteint le gaz, on retire complètement le matras et l'on prend le titre de la liqueur sulfurique incomplètement saturée par l'ammoniaque dégagée. Un calcul très-simple donne alors la teneur en azote de la quantité du liquide soumise à la distillation.

45. — Préparation des liqueurs titrées d'acide sulfurique et de soude. — Les difficultés que présente la préparation de liqueurs alcalines normales d'un titre certain et d'une pureté absolue avec la soude ou la potasse du commerce, m'ont fait rechercher un moyen à la fois plus simple et plus sûr d'établir le titre d'un acide sans recourir aux solutions *normales* de potasse ou de soude. La méthode usitée à la Station de l'Est repose sur l'emploi du carbonate de chaux pur pour le titrage des acides. Le carbonate de chaux possède sur la soude et la potasse caustiques et sur le carbonate de soude deux avantages incontestables : la facilité avec laquelle on peut l'obtenir chimiquement pur ⁽¹⁾ et son inaltérabilité. De plus,

⁽¹⁾ Il faut dissoudre du marbre blanc dans l'acide nitrique, amener à sec et calciner dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'on ait décomposé un peu de nitrate de chaux et formé de la chaux caustique à la surface, reprendre par l'eau distillée et faire bouillir la liqueur trouble pendant quelque temps ; on filtre à travers du papier d'analyse et on verse la dissolution froide dans du carbonate d'ammoniaque concentré et en excès. On décante et on lave longtemps à

l'emploi de ce composé pour le titrage des liqueurs acides permet de faire usage des acides du commerce.

a) Titrage par le carbonate de chaux. — Pour titrer un acide, on opère de la manière suivante : Supposons qu'il s'agisse de déterminer la richesse de l'acide chlorhydrique du commerce. On prend un volume connu de l'acide à essayer, soit 100 centimètres cubes par exemple, on l'étend d'eau de manière à former un litre. On pèse 2^{gr},500 de carbonate de chaux pur et desséché au bain de sable, on les introduit dans un matras à fond plat et à large ouverture, puis, à l'aide d'une pipette graduée, on verse dans le ballon 10 centimètres cubes de la liqueur chlorhydrique; dès que l'effervescence a disparu, on ajoute encore 10 centimètres cubes de la liqueur, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le carbonate de chaux soit entièrement décomposé. On note le nombre de centimètres cubes employés; supposons qu'il soit ici égal à 80; on verse dans un autre vase une quantité de liqueur chlorhydrique égale à celle qu'on a employée pour dissoudre le carbonate de chaux, et l'on colore les deux liquides par quelques gouttes de teinture de tournesol. On sature alors exactement les deux liqueurs au moyen d'une solution quelconque de soude ou de potasse caustiques⁽¹⁾, en mesurant le volume em-

l'eau chaude sur un entonnoir obstrué par une mèche de coton. S'il restait du nitrate d'ammoniaque dans le carbonate de chaux, il se formerait du nitrate pendant la dessiccation ou le commencement de la calcination, et la perte de poids que ce carbonate de chaux accuserait au feu serait fautive. Le carbonate pur perd exactement 44 p. 100 de son poids par la calcination. (*Nouvelle méthode générale d'analyse chimique*, par H. Sainte-Claire-Deville; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 1.)

(¹) La lessive de soude du commerce étendue de 8 à 10 fois son volume d'eau, convient parfaitement pour cet usage.

ployé à cette opération. Supposons que la liqueur chlorhydrique ait exigé 77 centimètres cubes de soude et la liqueur chlorhydrico-calciqne 15 centimètres cubes seulement de la même dissolution.

La différence des deux nombres ($77 - 15 = 62$) exprime le volume de soude correspondant au volume d'acide saturé par le carbonate de chaux ; la proportion :

$$77 : 80 :: 62 : x$$

nous donnera le volume de cet acide. $x = 64,4$ centimètres cubes, c'est-à-dire que les $\frac{64,4}{80}$ du liquide acide employé ont été saturés par 2^{gr},500 de carbonate de chaux ; donc 80 centimètres cubes exigeraient 3^{gr},106 et 1 litre 38^{gr},825 de carbonate de chaux : 50 grammes de carbonate de chaux correspondent à 36^{gr},5 d'acide chlorhydrique sec et pur ; donc un litre de notre dissolution renferme 28^{gr},346 d'acide pur, et l'acide essayé en renferme dix fois plus ou 283^{gr},46 par litre.

On peut effectuer le calcul d'une manière plus simple encore en tenant compte directement des volumes de soude employés à saturer chacune des deux liqueurs, sans chercher les volumes d'acide auxquels ils correspondent.

On a trouvé que 2^{gr},500 de carbonate de chaux correspondent à $77^{\text{cc}} - 15^{\text{cc}} = 62^{\text{cc}}$ de soude et que, d'autre part, 80 centimètres cubes de liqueur acide correspondent à 77 centimètres cubes de la même soude ; l'équation

$$\frac{2,5 \times 77}{77 - 15} = x$$

nous donnera la quantité de carbonate de chaux correspondant à 80 centimètres cubes d'acide. On voit donc qu'il suffira de multiplier le poids du carbonate de chaux employé par le rapport des volumes des solutions de

soude pour trouver le poids du carbonate de chaux correspondant au volume d'acide employé. Il suffira de rappeler que 50 grammes de carbonate de chaux correspondent à un équivalent d'un acide quelconque pour faire voir qu'en divisant par 50 le poids du carbonate de chaux, 3^{er}, 106, qui sature 80 centimètres cubes de liqueur acide, on obtiendra un coefficient qui, multiplié par l'équivalent de l'acide chlorhydrique, donnera en grammes la richesse de l'acide employé. Si l'acide essayé était l'acide azotique, en remplaçant 36,5 par 54, on aurait sa richesse, et ainsi de suite.

Les deux formules générales suivantes sont d'une grande simplicité et ne nécessitent dans leur application qu'un calcul très-peu compliqué.

$$P \times \frac{S}{S - S'} = Q \qquad \frac{Q}{50} = C$$

P = Le poids de carbonate de chaux employé.

S = La quantité en volume de la soude qui sature la liqueur acide.

S' = La quantité en volume de la soude qui sature la liqueur acido-calcaire.

Q = La quantité de chaux correspondant au volume de liqueur employé.

50 = Équivalent du carbonate de chaux.

C = Coefficient à multiplier par l'équivalent de l'acide en dissolution pour avoir la richesse d'un acide quelconque.

Enfin, nous observerons, en terminant, que le point de départ de cette méthode étant la loi des équivalents, la pureté des acides employés est sans influence sur les résultats obtenus.

b) Titrage par la chaux pure. — Schloësing, de son côté, emploie des liqueurs titrées par un procédé un peu différent, mais identique dans le fond ; voici comment il procède :

La liqueur titrée doit contenir environ, par exemple, 0^{sr},05 SO³ dans 10 centimètres cubes.

On pèse acide sulfurique pur. 613 gr.

On étend l'eau distillée jusqu'à. 10 litres.

On laisse refroidir.

Pour titrer exactement cette liqueur, on pèse dans un creuset de platine : carbonate de chaux pur (H. Deville), 1^{sr},250.

On chauffe au blanc et on pèse de nouveau.

On verse le contenu du creuset dans un ballon *bien sec* de 1 litre et demi à 2 litres de capacité. On reporte le creuset sur la balance et on prend le poids; par différence on connaît celui de

CaO employé, soit, par exemple, 0^{sr},688.

On incline le ballon pour éviter les projections, et l'on y verse quelques centimètres cubes d'eau distillée.

On mesure exactement 200 centimètres cubes de la liqueur sulfurique (avec une pipette de 100 centimètres cubes). On les verse dans le ballon et on ajoute 5 à 6 centimètres d'eau pure en lavant le col. On agite et l'on teinte la liqueur avec quelques gouttes de tournesol.

On a employé 1^{sr},250 CO² CaO et 200 centimètres cubes SO³ HO = 1^{sr},50.

Ces quantités sont équivalentes, mais la neutralisation n'est presque jamais parfaite, parce que d'une part on laisse un peu de chaux dans le creuset, et que de l'autre on n'est pas sûr que les 200 centimètres cubes contiennent rigoureusement 1^{sr},50, SO³. D'ordinaire, la neutralisation n'est pas exacte; la liqueur est alors bleue ou rouge.

1^{er} cas : La liqueur est bleue (alcaline).

On remplit une burette de 25 centimètres cubes avec la liqueur acide.

On remplit une autre burette avec une liqueur de

chaux qu'on titre par rapport à l'acide sulfurique à titrer (supposons que 10 centimètres cubes de liqueur à titrer = 15 centimètres cubes liqueur calcaire).

On verse la liqueur acide, goutte à goutte, dans le ballon jusqu'à ce que la teinte rouge soit bien permanente. S'il y a quelques fragments de chaux adhérents aux parois du ballon, on les écrase avec un tube plein aplati à l'une de ses extrémités.

Si l'on craint que tout CO^2 n'ait pas été chassé, on fait bouillir et l'on refroidit.

On prend alors la burette à liqueur calcaire et l'on neutralise exactement la liqueur sulfurique ; le titrage est alors terminé.

Supposons qu'il ait donné les résultats suivants :

Chaux employée	0 ^{gr} ,088
Acide employé	200 ^{cc}

Liqueur acide en plus, 12 centimètres cubes, exigeant pour se saturer 9 centimètres cubes de liqueur calcaire correspondant à liqueur à déduire.

6^{cc}

Différence.

6^{cc}

Liqueur acide totale.

206^{cc}

donc, 206^{cc} acide = 688 chaux = $\left(688 \times \frac{40}{28}\right) \text{SO}^3$.

10^{cc} liqueur = 0^{gr},0476 SO^3 .

2° cas : La liqueur est acide : on ramène, après dissolution complète de la chaux, la teinte bleue par la liqueur calcaire et l'on fait le calcul.

c) **Titrage par la soude.** — Voici enfin le mode de préparation suivi dans beaucoup de laboratoires et qui, bien appliqué, peut donner également de bons résultats :

1° *Liquèur sulfurique.* — On pèse environ 60 grammes d'acide sulfurique pur monohydraté ; on l'étend d'eau de manière à former exactement deux litres de liquide à la

température de 15° C. On prend alors avec la pipette qui sert toujours à ces dosages, 20 centimètres cubes de solution dans lesquels on dose SO^3HO par le nitrate de baryte avec toutes les précautions usitées pour ce dosage. On a ainsi le titre en acide sulfurique de la liqueur. La proportion que j'indique (60 grammes pur) correspond à 0^{gr},16 ou 0^{gr},18 d'azote, c'est-à-dire nécessite 0^{gr},180 à 0^{gr},200 d'ammoniaque pour sa saturation.

2° *Liqueur alcaline.* — La liqueur alcaline qui sert à prendre le titre de l'acide sulfurique après la distillation de la liqueur ammoniacale s'obtient en dissolvant 50 grammes environ de soude caustique pure dans deux litres d'eau à la température de 15° C.

On filtre la dissolution et on la titre à l'aide de l'acide sulfurique obtenu comme il vient d'être dit.

On a ainsi deux liqueurs titrées qui, conservées dans des vases en verre bien bouchés, ne s'altèrent pas (leur titre reste invariable pendant des mois) et qui se saturent l'une par l'autre, sensiblement à volume égal.

46. — **Procédé de Th. Schloësing.** — Dans la plupart des cas, et notamment pour l'analyse des matières ammoniacales employées comme engrais, l'appareil imaginé par Boussingault donne des résultats suffisamment exacts. S'il s'agit de la recherche de très-faibles quantités d'ammoniaque, dans les eaux météoriques, dans l'air, etc., il est préférable de recourir à la modification adoptée par Schloësing à l'occasion de ses travaux sur l'ammoniaque atmosphérique. Le principe de la méthode est le même, la disposition seule de l'appareil est changée et permet d'écarter complètement la principale cause d'erreur qu'on a à redouter en se servant de l'appareil de Boussingault : dans cette méthode, il est impossible d'éviter l'attaque du verre, qui cède toujours une faible quantité d'alcali à l'eau avec laquelle il se trouve en contact.

Le serpentin renversé adopté par Schloesing a pour but principal de condenser la plus grande partie de la vapeur qui retourne à l'état d'eau dans le ballon. L'ammoniaque étant beaucoup plus volatile que l'eau, demeure dans la portion de vapeur qui va se condenser dans le tube en platine. Le fonctionnement du serpentin est tout à fait analogue à celui des compartiments successifs d'un appareil à rectification d'alcool. On peut donc réunir dans



Fig. 8.

Appareil de Schloesing pour le dosage de l'ammoniaque.

un très-petit volume d'eau la totalité de l'ammoniaque extraite d'un grand volume de liquide, et les indications du tournesol deviennent beaucoup plus sensibles. Ainsi on peut doser l'ammoniaque à un centième de milligramme près.

47. — **Description de l'appareil.** — La distillation se fait *per ascensum* dans le serpentín S relié au ballon *a* par un tube en caoutchouc. Les vapeurs condensées dans le serpentín placé dans l'air se réunissent et retombent incessamment dans le ballon *a*. En *b* l'extrémité supérieure du serpentín est reliée par un caoutchouc à un tube de platine recourbé *c*, placé dans un petit réfrigérant *p* alimenté de bas en haut par un réservoir R. L'eau chaude s'écoule à la partie supérieure par le tube *o*.

L'extrémité inférieure du tube en platine *c* plonge dans un tube de verre à entonnoir dont la partie inférieure repose en B dans l'acide titré où se condense l'ammoniaque dégagée. Je reviendrai, à propos de l'analyse de l'air, sur cette excellente modification qui fait du procédé une méthode irréprochable.

VIII. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE (¹).

48. — **Principe de la méthode.** — Le procédé de dosage imaginé par Th. Schloesing, présente sur tous ceux qui ont été décrits jusqu'ici, des avantages considérables ; il permet d'atteindre un degré d'exactitude que n'offre aucune des méthodes publiées jusqu'à ce jour ; il réalise complètement les conditions suivantes : remplir l'appareil distillatoire de la dissolution carbonique, sans perte ni gain de gaz dus à la diffusion ; y renvoyer les produits liquides de la distillation principale, cause d'incertitude dans les appareils ordinairement employés ; entraîner la totalité de l'acide carbonique dans un absorbant.

49. — **Description de l'appareil.** — La distillation a lieu dans un ballon B (fig. 9), de capacité variable selon les cas, mais généralement de 1 litre et demi ; son col,

(¹) Cours inédit du Conservatoire des Arts et Métiers.

réduit par l'étirement à la lampe au diamètre de 1 centimètre, est relié par un tube de caoutchouc à un tube *ab* en T de même diamètre, dont la branche *b* est adaptée à un condenseur Gay-Lussac incliné à rebours (fig. 10). Sur l'extrémité supérieure du T est fixé un tube de caoutchouc, qui est lié en son milieu sur un tube *d*, et au bout sur un robinet de cuivre *r*, en sorte que le tube *c*, qui doit descendre dans le liquide et s'y terminer en pointe effilée, est comme un prolongement du robinet.

Le tube qui fait fonction de serpent dans le condenseur Gay-Lussac, est large d'un centimètre, afin que les gaz puissent le parcourir librement, sans gêner le retour de l'eau condensée au ballon ; il porte en *d* une petite tubulure surmontée d'un robinet de verre et d'un entonnoir : c'est par là qu'on introduira au moment convenable, s'il en est besoin, l'acide chargé de décomposer les carbonates. Le condenseur est relié par un tube de caoutchouc *e* à un système de trois tubes *t*, *t'*, *t''* ; *t* et *t''* sont garnis de chlorure de calcium ; *t'* contient de la potasse ; ce dernier a la forme des tubes absorbants décrits par Schloësing dans les *Annales de physique et de chimie*, t. XXI, 3^e série.

Il y est à peine besoin de faire observer que la potasse doit y être remplacée par de la baryte ou une solution ammoniacale d'un sel barytique, dans le cas où l'acide carbonique serait accompagné de quelque autre acide volatil.

Le tube *t''* communique par un tube en caoutchouc *g*

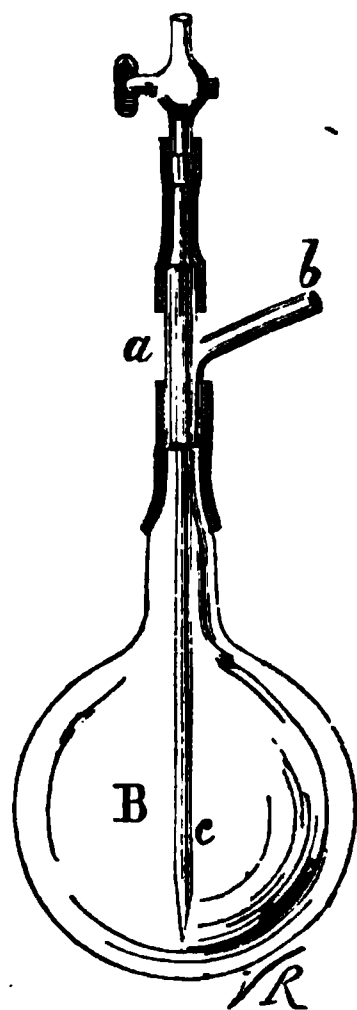


Fig. 9.

avec un aspirateur V (fig. 10); le dessin dispense de décrire ce complément de l'appareil : je ferai seulement observer, à son sujet, que le tube *s*, ouvert dans l'atmosphère, permet de connaître à chaque instant, par la comparaison des niveaux en V et en *s*, l'énergie de l'aspiration; et que le vase V, avec son grément, auquel on ajoutera un thermomètre, pourra au besoin remplir la fonction d'un gazomètre chargé de recueillir et de mesurer un gaz, ce qui en fait un appareil à plusieurs fins, fort utile dans un laboratoire.

50. — **Marche de l'analyse.** — Maintenant je décrirai les manipulations d'une analyse, en prenant pour exemple le dosage de l'acide carbonique contenu dans une eau.

On fait d'abord le vide dans le ballon B; dans ce but, on y introduit de 50 à 100 centimètres cubes d'eau pure; on le coiffe du tube en T dont le robinet est fermé, et on fait bouillir pendant quelques minutes; puis, tout en maintenant l'ébullition, on incline le ballon de manière à projeter l'excès d'eau par la branche *b* du T, et on ferme celle-ci en introduisant dans son caoutchouc un obturateur graissé; le ballon refroidi est porté sur une balance pouvant peser 2 kilogr., à un demi-gramme près. Pour y introduire l'eau, il suffit de plonger le robinet dans le liquide et de le tenir ouvert jusqu'à ce que le ballon soit plein aux deux tiers; une deuxième pesée donne le poids de l'eau introduite. On place alors le ballon sur son fourneau, et on le met en rapport, par le caoutchouc appliqué sur le robinet *r*, avec une éprouvette à pied remplie de ponce potassée; ouvrant avec précaution le robinet, on laisse entrer lentement et jusqu'à refus de l'air exempt d'acide carbonique, puis on retire l'obturateur, tout en pinçant entre les doigts le caoutchouc devenu libre, et on adapte celui-ci sur le condenseur; le ballon est dès lors

Fig. 10.
Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

en libre communication avec la série des tubes t , t' , t'' et l'aspirateur; on introduit, par le robinet en verre r , l'acide destiné à décomposer les carbonates, et on allume le feu.

Pour éviter toute chance de perte d'acide carbonique, il convient de maintenir dans les appareils, dès le début et pendant toute la durée de l'analyse, une pression légèrement inférieure (5 à 10 centimètres d'eau) à la pression atmosphérique; l'aspirateur V fournit à la fin le moyen et la mesure de l'aspiration; il faut modérer le feu, surtout au moment où le liquide commence à bouillir, afin de ralentir en même temps la circulation des gaz dans le tube à potasse; l'ébullition doit être faible, aussi longtemps qu'elle chasse de l'eau des quantités sensibles d'acide carbonique; puis on l'active par degrés, et on ouvre le robinet r , en sorte que le balayage de l'appareil par l'air pur ait lieu en même temps que l'ébullition franche de l'eau. Schlœsing a trouvé un grand avantage à faire pénétrer l'air au sein du liquide par un tube effilé; l'ébullition acquiert par là une continuité parfaite, condition importante pour la régularité de la marche des gaz. On mesure l'eau écoulée de l'aspirateur à partir du moment où commence le balayage: après en avoir recueilli 300 centimètres cubes, écoulés en vingt minutes, on met fin à l'opération, et pour cela il suffit d'éteindre le feu et de détacher aussitôt le tube à potasse d'abord du tube t'' , puis du tube t' .

Rien n'empêche de doser l'acide carbonique en deux fois, dans une eau naturelle, et de déterminer d'abord celui qui est expulsé par l'ébullition, sans le secours d'un acide, puis celui qu'on attribue à des carbonates neutres. Après avoir soutenu l'ébullition pendant dix ou quinze minutes, on suspend l'aspiration, on modère le feu, et on pèse le tube à potasse; puis, l'ayant remis en place, on

poursuit, après avoir introduit de l'acide, goutte à goutte, par le robinet du condenseur; mais il ne faudra pas croire, quand on opérera sur une eau naturelle, que le premier dosage représente exactement l'acide carbonique libre, ou dégagé par les bicarbonates, le second appartenant exclusivement aux carbonates neutres produits par l'ébullition. La silice des eaux naturelles, en effet, réagit sur les carbonates, et on élimine des quantités d'acide carbonique proportionnées à la durée de l'ébullition, en sorte que, dans ce genre de recherches, on est placé entre deux écueils : en abrégeant le premier temps de l'opération, on risque de ne pas dégager la totalité de l'acide libre ou en excès dans les carbonates; en la prolongeant, on peut recueillir en trop de l'acide perdu par les carbonates neutres.

51. — **Dosage de CO² dans le sol.** — On se sert du même appareil pour doser l'acide carbonique dans les matières solides, dans la terre arable par exemple. En pareil cas, on remplit B à moitié d'eau pure, que l'on porte à l'ébullition; on ferme le T, et on laisse refroidir le ballon dans l'eau; après avoir rendu au ballon de l'air pur, on enlève le T pour introduire la terre, et l'on dispose tout ensuite pour l'analyse. L'acide est versé goutte à goutte, à froid, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; on continue ensuite comme il a été dit précédemment.

IX. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

52. — **Importance du dosage exact de l'acide phosphorique.** — Le phosphore est un élément absolument indispensable à l'existence et au développement de tout être vivant, plante ou animal. C'est toujours à l'état de combinaison avec l'oxygène et avec les bases,

c'est-à-dire à l'état de phosphate, qu'on a à le doser dans les sols, dans les engrais naturels ou industriels, dans les cendres des végétaux et dans celles des matières animales. Il n'est peut-être pas de composé chimique dont le dosage soit plus fréquent dans les laboratoires de chimie agricole, il n'en est guère non plus dont le dosage exact présente autant de difficultés.

53. — État de l'acide phosphorique dans les matières agricoles. — On rencontre l'acide phosphorique dans les sols, engrais, cendres, etc., sous les principaux états suivants :

- 1° Phosphate tribasique de chaux (PhO^3CaO) ;
- 2° Phosphate bibasique ou *rétrogradé* (PhO^32CaOH) ;
- 3° Phosphate acide (superphosphate) ($\text{PhO}^3\text{CaO}^3\text{H}$) ;
- 4° Phosphate de fer ($\text{PhO}^3\text{Fe}^3\text{O}^3$) ;
- 5° Phosphate d'alumine ($\text{PhO}^3\text{Al}^3\text{O}^3$) ;
- 6° Phosphate de potasse ou de soude.

Associé à la chaux, à la potasse ou à la soude seulement, et en l'absence de fer et d'alumine, l'acide phosphorique peut être dosé exactement par différentes méthodes simples. Lorsqu'il est uni à du fer ou à de l'alumine, ou lorsque ces deux oxydes existent dans la matière phosphatée à analyser, il en est autrement, et, dans certains cas, la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases que je viens d'indiquer présente à l'analyste de sérieuses difficultés. Suivant qu'on voudra déterminer rigoureusement le taux d'acide phosphorique contenu dans une substance renfermant du fer et de l'alumine ou qu'on se contentera d'un dosage exact, à une certaine approximation près, on aura recours à la méthode Schlöesing ou à l'emploi du molybdate d'ammoniaque.

Il y a trois cas principaux à considérer dans le dosage de l'acide phosphorique : *a*) PhO^3 est associé à du fer et à de l'alumine ; *b*) il est associé à du fer seulement ; *c*) enfin

la matière à analyser est exempte de fer et d'alumine. Nous allons successivement examiner les méthodes générales à appliquer suivant ces divers cas. Les indications spéciales trouveront place dans chacun des paragraphes consacrés à l'examen des sols, engrais, etc.

A. — DOSAGE RIGOUREUX DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

54. — Méthode de Schloësing. — Afin de montrer tout le parti que les analystes peuvent tirer de cette méthode en partie inédite encore, je prendrai pour exemple l'analyse d'une fonte, mélange complexe renfermant très-peu de phosphore uni à de grandes quantités de fer et associé à du soufre, du carbone, du silicium, etc. Il sera très-facile de passer de l'analyse d'une fonte à l'analyse d'un sol, par exemple, comme je l'indiquerai en décrivant l'analyse des terres arables. Je donnerai d'abord le moyen de ramener ces analyses au cas d'une fonte.

55. — Principes de la méthode. — Si l'on fond, dans un creuset brasqué, un mélange, en proportions convenables d'un sel de fer, de calcaire, d'argile, etc., on sait qu'on arrive à réduire l'oxyde de fer; c'est ce que l'on fait dans les essais de fer, en petit, dans les hauts-fourneaux, en grand. En général, le phosphore se partage entre le laitier et le culot de fonte. Nous verrons qu'on peut arriver à tout faire passer dans le culot.

Les phosphates terreux, irréductibles par le charbon seul, ne résistent pas en présence du fer quand leurs bases peuvent être transformées en silicates : il se forme du phosphure de fer, et si le métal fondu ne se sépare pas des phosphates avant la transformation complète, il est clair qu'il pourra absorber tout le phosphore.

Or, en introduisant, dans le mélange à fondre, du sili-

cate de fer basique, il est réduit à l'état de silicate de fer, $2\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$ irréductible, et cède peu à peu du fer qui absorbe le phosphore mis en liberté ; de plus, il se forme du phosphate de fer qui est directement réduit par le charbon et même par l'oxyde de carbone.

Avant d'aller plus loin, indiquons la préparation du silicate de fer. On prend :

70 grammes de sable blanc en poudre fine, lavé à HCl bouillant ;

120 grammes de peroxyde de fer provenant de la calcination au rouge du sulfate de fer purifié par cristallisation ;

40 grammes de limaille fournie par du fer aussi pur que possible.

La limaille donne du protoxyde de fer avec l'excès d'oxygène du sesquioxyde.

On chauffe ce mélange dans un creuset brasqué en élevant rapidement la température de façon à empêcher la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone avant sa combinaison avec la silice, et celle du silicate par la brasque. On atteint le plus vite possible le rouge blanc, et on prolonge le chauffage jusqu'à ce que le creuset projette une foule d'étincelles brillantes, c'est ce qui prouve que le silicate fondu entre en contact avec la brasque et commence à être réduit en fer et en silicate acide. On laisse aussitôt refroidir et on trouve une matière verte fondue, mais bulleuse, un culot de fer et des grenailles disséminées. En concassant la masse et en la pulvérisant, on sépare le culot de fer et les grenailles avec un barreau aimanté ; cet excès de fer est destiné à absorber les traces de phosphore qui auraient pu exister dans le mélange. La masse obtenue contient environ 40 p. 100 de silice.

56. — Dose du silicate de fer à employer. — Des expériences synthétiques ont fourni les résultats suivants :

La soude élimine l'oxyde ferreux de son silicate jusqu'à ce qu'elle ait pris à peu près 3 équivalents de SiO^2 .

	Équivalents.
La potasse	2.5
La chaux	2.0
L'alumine et la magnésie	1.5

Il est facile, d'après cela, de calculer la quantité de silicate de fer au delà de laquelle toute addition de ce composé se retrouvera en excès dans le laitier, si l'on connaît la composition de la substance que l'on veut fondre.

Soit, par exemple, un mélange d'argile et de calcaire contenant, en équivalents, 1 d'alumine, 3 de silice, 2 de carbonate de chaux :

1 équivalent d'alumine exige.	1.5 équivalent de silice
2 de chaux	<u>4.0</u>
	5.5

Le mélange contient déjà 3 équivalents de silice, le silicate de fer devra donc en fournir 2.5 pour la saturation des bases ; toute quantité de ce sel ajoutée en excès demeurera dans la scorie à l'état de silicate irréductible $2\text{FeO}.3\text{SiO}^2$. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à en ajouter un excès : c'est ce que l'on fera quand on n'aura qu'une connaissance incomplète de la composition de la matière. Dans ce cas, on suppose un maximum de bases, ce qui donne un excès de silicate ; au reste, on est averti du succès de l'opération par deux caractères : la fusion parfaite de la scorie et la couleur verdâtre de sa poussière.

Il faut souvent ajouter du carbonate de chaux pour rendre la fusion possible.

57. — Fusion de la matière avec le silicate. —

Le mélange de matière et de silicate est versé au fond d'un creuset brasqué et recouvert d'un disque en charbon de cornue ; on lute le couvercle du creuset avec de la terre à four, en laissant un petit orifice pour l'écoulement des

gaz, puis on place le creuset dans le fourneau. Le chauffage, très-faible au début, est augmenté au bout de quelques minutes, jusqu'à la chaleur blanche, qu'on maintient vingt minutes, puis on éteint et on enlève le creuset. La scorie n'adhère pas à la brasque, on peut l'extraire avec le culot; toutefois, à l'aide du barreau aimanté, on recueille les parcelles de fer que la brasque aurait pu retenir. On concasse la masse au tas d'acier, le culot en fragments et les grenailles sont séparés par le barreau aimanté, la scorie est pilée et visitée de nouveau avec le barreau aimanté, qui enlève les dernières parcelles de fonte (¹).

L'attaque de cette fonte par le chlore est dirigée comme dans le cas d'une analyse complète de fonte, seulement on n'a pas besoin de mettre le métal dans une nacelle; si l'on craint d'avoir laissé de la fonte dans la scorie, on peut placer celle-ci dans le tube à analyse, entre deux tampons d'amiante, derrière la fonte.

58. — Analyse d'une fonte. — On sait que le chlore attaque à une douce chaleur le fer, l'acier et la fonte, et transforme en chlorures le métal et les métalloïdes qui l'accompagnent, sauf le charbon. Cette transformation ne peut à elle seule être employée pour séparer le fer des métalloïdes à doser, car le sesquichlorure de fer forme avec le perchlorure de phosphore une combinaison moins volatile que les deux composants, ce qui rend impraticable toute tentative pour éliminer le chlorure de fer par l'application de la chaleur seule. Mais si l'on fait passer les chlorures volatilisés sur du chlorure de potassium chauffé vers 300° à 400°, le sesquichlorure de fer y est absolument retenu, alors même que la température s'élèverait ensuite jusqu'au rouge sombre, tandis que le chlorure de phos-

(¹) On trouvera à l'analyse des silicates la description du four Schlœsing pour la préparation du culot de fonte phosphorée.

phore est mis en liberté. Comme les autres chlorures produits par l'attaque des métalloïdes ne réagissent pas sur le sel employé, on a un procédé très-simple pour fixer tout le fer. Ainsi en disposant convenablement l'appareil, il est possible de séparer d'un côté le charbon et les scories intercalées, d'un autre le fer, retenu à l'état de chlorure double de potassium et de sesquioxyde de fer, et d'autre part les chlorures volatils des métalloïdes : soufre, silicium, phosphore et arsenic.

59. — **Description de l'appareil.** — La pièce principale est un tube en verre vert, d'environ 7 millimètres de diamètre ABA (fig. 11), façonné à la lampe, comme on le voit figure 11. Le chlorure de potassium, parfaitement pur et sec, réduit en fragments de la grosseur d'une tête d'épingle et très-légèrement tassé, est maintenu entre deux petits tampons d'amiante. On emploie environ 10 grammes de sel pour 1 gramme de métal. L'ampoule recevra quelques centimètres d'eau distillée dans laquelle les chlorures métalloïdiques viendront se condenser et se transformer en acides silicique, sulfurique, phosphorique, arsénique.

Le tube est couché au-dessus d'une rampe à gaz.

Le chlore est produit dans un appareil à deux flacons communiquant, A et B (fig. 11), l'un renfermant le bioxyde de manganèse et chauffé au bain-marie, vers 35° à 40°, l'autre contenant de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz produit se dégage par un large tube, incliné de façon à faire retomber dans le vase l'humidité condensée sur ses parois, et muni d'un robinet en verre; de là, il se rend dans un tout petit flacon laveur, servant surtout de témoin du dégagement, puis dans une éprouvette pleine de chlorure de calcium.

Le chlore devant être pur, il est essentiel de purger l'appareil producteur; à cet effet, on remplit d'acide

chlorhydrique le flacon à bioxyde de manganèse, jusqu'à la naissance du tube à dégagement, puis on chauffe le bain; on ouvre le robinet quand le gaz a refoulé l'acide dans l'autre flacon : le dégagement sert en même temps à purger le flacon laveur et l'éprouvette desséchante. On reconnaît que le gaz est pur en le recueillant dans une petite cloche et absorbant le chlore par la potasse.

Pendant qu'on prépare l'appareil à chlore, on introduit dans le tube à analyse une nacelle de porcelaine contenant un poids connu de la matière à attaquer, on place derrière elle un fort tampon d'amiante pour empêcher tout retour des vapeurs produites. On allume la rampe et on fait traverser le tube par un courant d'air sec, de manière à enlever toute trace de vapeur d'eau qui réagirait sur les chlorures des métalloïdes et les transformerait en acides oxygénés qui resteraient fixés sur le tube ou sur la potasse du chlorure de potassium. En même temps, on chasse avec la flamme d'un bec Bunsen la buée qui vient se condenser dans la partie effilée faisant suite au dernier tampon d'amiante.

60. — **Marche de l'analyse.** — Quand le chlore est prêt et le tube sec, on éteint le feu sous la nacelle, on introduit dans l'ampoule quelques centimètres cubes d'eau distillée, et l'on met son extrémité en relation avec un tube vertical en verre G, contenant des fragments de porcelaine imbibés d'eau et communiquant avec une cheminée d'appel par un petit flacon laveur et un tube de verre. On met le tube à analyse en communication avec l'appareil à chlore, et ce gaz balaye tout l'air des tubes; quand le petit flacon laveur est vert, on rallume le gaz sous la nacelle de façon à produire une chaleur très-moderée. L'attaque commence peu après, et l'on voit voltiger au-dessus du métal une multitude de paillettes brillantes de sesquichlorure de fer, jusqu'au moment où la paroi du tube est

Appareil pour le dosage du phosphore.

fortement échauffée, alors on ne distingue plus qu'une vapeur rouge-orange qui persiste jusqu'à la fin ; sa disparition indique que l'opération est terminée.

Pendant toute la durée de l'attaque, le chlorure de potassium s'imbibe progressivement et très-nettement d'un liquide rouge foncé ; la ligne de démarcation entre le blanc du chlorure alcalin et le rouge du chlorure double est tranchée, ce qui montre combien la fixation du fer est parfaite.

Quand le métal contient des quantités sensibles de phosphore, on voit le perchlorure de phosphore se condenser en croûtes blanches cristallines dans la partie effilée. On les fait disparaître en chauffant avec une lampe.

On y voit passer aussi des gouttes jaunes de chlorure de soufre, d'autres très-mobiles de chlorure de silicium. La chaleur de la lampe chasse ces divers corps dans l'eau, où ils se transforment en acides oxygénés au maximum.

Quand l'attaque est finie, il est nécessaire d'élever la température de la colonne de chlorure de potassium. En effet, il peut s'y être condensé de petites gouttelettes de chlorure double de fer et de phosphore qui n'ont pas réagi sur le sel de potassium ; il faut donc les volatiliser et les faire arriver à la partie intacte de chlorure de potassium pour les y détruire. Après cette opération on voit presque toujours réapparaître des traces de perchlorure de phosphore, que l'on chasse de la partie effilée. Quand celle-ci demeure nette malgré la continuation du chauffage, on peut assurer que tout le phosphore a été expulsé.

On doit régler le débit du chlore pendant toute l'opération, de manière à maintenir un très-léger excès de ce gaz dans l'appareil et éviter ainsi toute rentrée d'air. Une vitesse d'une bulle par seconde à la sortie est convenable ; car il faut éviter d'en envoyer un très-grand excès, sans

cela les vapeurs de perchlorure de phosphore et de chlorure de silicium passant au-dessus du liquide de l'ampoule et s'y transformant en acides oxygénés solides et pulvérulents, ne seraient pas retenues par les grains de porcelaine mouillés et seraient entraînées jusque dans le barboteur.

On observe presque toujours la formation d'un anneau infiniment mince, rouge-brun, à la naissance de l'ampoule : il est probable que c'est du chlorure de vanadium : sa quantité est si faible qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

Il arrive souvent que le métal atteint le rouge pendant l'attaque ; cela ne présente d'inconvénient que si le fer était légèrement oxydé ; dans ce cas, l'oxyde pourrait, grâce à la chaleur, être réduit par le charbon, ce qui fausserait le dosage de ce dernier corps. Dans ce cas, il faut opérer à la plus basse température possible et se résigner à voir l'analyse durer plus longtemps.

Quand l'opération est terminée, on laisse le tube refroidir dans un courant de chlore, puis on détache l'ampoule, par un trait de lime dans la partie effilée ; on fait couler le liquide dans une capsule de porcelaine, et, sans détacher l'ampoule du tube vertical, on lave celui-ci à trois ou quatre reprises avec de petites quantités d'eau : le liquide recueilli ne dépasse guère 25 centimètres cubes. Il reste de la silice sur les parois de l'ampoule, on l'enlève par une dissolution chaude de soude pure obtenue par l'oxydation de sodium dans de l'eau distillée.

Avant d'en venir au dosage, faisons encore quelques recommandations. Il faut que le chlorure de potassium soit exempt de corps oxygénés, silice et sulfates, qui, réagissant sur les chlorures, donneraient lieu à la formation d'acide phosphorique et de silice perdus pour l'analyse. On le prépare en desséchant le chlorure du commerce, le dissolvant, précipitant exactement les sulfates par le

chlorure de baryum, filtrant, évaporant la liqueur légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique et faisant cristalliser par refroidissement.

Le chlorure de potassium doit remplir le rôle d'éponge pour empêcher le chlorure de fer et de potassium, qui reste fondu pendant l'opération, d'obstruer le tube : on doit le piler grossièrement après l'avoir calciné, et séparer la poussière avec un crible dont les mailles ont 1 millimètre de côté.

61. — Dosage des métalloïdes autres que le carbone. — Le liquide extrait de l'ampoule contient du chlore, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'acide sulfurique, de la silice et de la soude, ajoutée, comme on l'a vu plus haut, pour enlever toute la silice ; il y a en outre de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition par l'eau des chlorures métalloïdiques.

On commence par exposer à une douce chaleur la capsule de porcelaine contenant le liquide, pour chasser le chlore dissous. On continue l'évaporation en remplaçant l'eau évaporée par de l'acide nitrique, qui donne lieu à un dégagement de vapeurs nitrochlorées. On reconnaît que l'élimination de l'acide chlorhydrique est complète en condensant sur une lame de verre les vapeurs qui s'échappent de la capsule, et en voyant si les gouttelettes obtenues donnent un trouble avec le nitrate d'argent.

On verse alors dans la capsule une dissolution concentrée de nitrate d'argent, on évapore à sec, et on fond le nitrate à une température tout juste assez élevée pour pouvoir le faire couler sur les parois de la capsule. En présence d'un excès de nitrate d'argent en fusion, les acides phosphorique et arsénique libres ou combinés à un alcali, se transforment en sels d'argent, à trois équivalents de base. La présence de la soude ne modifie en rien cette réaction. (Il n'en serait pas de même avec une

base terreuse.) On reconnaît que la transformation est terminée, quand on ne voit plus se produire de bulles à la surface du nitrate en fusion.

Si l'on a soin de ne pas élever la température beaucoup au-dessus du point nécessaire, la silice ne décompose pas le nitrate pour se charger d'oxyde, comme elle le ferait en présence de nitrates de potasse ou de soude : il y a plus, les nitrates alcalins sont à l'abri de cette action quand on les fond avec le nitrate d'argent. Si donc on conduit avec prudence l'opération, la silice reste à l'état libre.

On laisse refroidir la capsule et l'on reprend son contenu par l'eau bouillante, on dissout ainsi le nitrate de soude, le nitrate d'argent en excès et le sulfate d'argent ; il reste dans la capsule de la silice, du phosphate et de l'arséniate d'argent.

62. — Dosage du soufre. — Dans le liquide filtré on précipite l'argent par un chlorure soluble, puis l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, du poids duquel on déduit le soufre. Il est essentiel, pour un dosage exact, de se débarrasser d'abord de l'argent, sans cela le sulfate de baryte entraînerait une petite quantité de sulfate d'argent.

63. — Dosage du phosphore et de l'arsenic. — Les matières insolubles provenant du premier traitement cèdent à l'acide azotique étendu le phosphate et l'arséniate d'argent, que l'on sépare ainsi de la silice. En pesant la capsule avant et après, on a par différence le poids de ces deux sels. Il faut faire attention que la silice ne devient pas anhydre à la température de fusion du nitrate d'argent ; or, elle doit garder le même poids dans les deux pesées, il importe donc de ne pas l'exposer, pendant la dessiccation qui précède la deuxième pesée, à une température supérieure à celle de la première dessiccation :

il suffit de lui enlever l'eau d'imbibition, sans toucher à l'eau d'hydratation qu'elle conserve.

Pour séparer les acides arsénique et phosphorique on précipite, dans la solution nitrique, l'argent par l'acide chlorhydrique (le poids du chlorure sert à vérifier les résultats de l'analyse); la liqueur filtrée est saturée successivement par l'ammoniaque et par l'acide sulfurique, puis acidifiée à chaud par l'acide chlorhydrique; l'arsenic se précipite à l'état de sulfure avec un peu de soufre. La liqueur, réduite à un petit volume et filtrée, fournit, d'une part, le sulfure d'arsenic, d'autre part, l'acide phosphorique que l'on transforme comme ci-dessus en phosphate tribasique d'argent que l'on pèse.

Quant au sulfure d'arsenic, on le fait tomber dans un petit vase de Bohême; les traces qui restent sur le filtre sont dissoutes par quelques gouttes d'ammoniaque et ajoutées au sulfure décanté; on fait ensuite digérer le tout à chaud, avec de l'acide nitrique. Le sulfure est complètement oxydé, et donne de l'acide arsénique. Après avoir réduit à un très-petit volume et ajouté de l'eau pour filtrer, on sépare le soufre par le filtre et on a une solution d'acide arsénique que l'on transforme de nouveau en arséniate tribasique d'argent.

64. — Dosage du silicium. — Dans la séparation du phosphore et de l'arsenic à l'état de phosphate et d'arséniate d'argent, la silice est restée sur le filtre (§ 63); après l'élimination complète de ces deux sels, on porte le filtre, qui ne contient plus que la silice, dans un petit creuset de platine, on calcine au rouge et l'on pèse le résidu avec toutes les précautions usitées en pareil cas.

On connaît ainsi le poids de silice correspondant au silicium de la fonte, pour éviter l'hydratation de la silice.

65. — Dosage du carbone. — Le résidu contenu dans

la nacelle renferme, outre le carbone, des scories que le chlore n'attaque pas, et un mélange indéterminé de protochlorure et de sesquichlorure de fer condensés dans le charbon, ainsi que du chlorure de manganèse. On ne peut doser le carbone par combustion et perte de poids, car une partie des chlorures est volatilisée et l'autre transformée en oxydes. On ne peut non plus songer à expulser les chlorures par lavage, bien qu'ils soient complètement éliminés par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, parce que le charbon retient de l'acide chlorhydrique, même dans une étuve chauffée à 160°.

Après avoir laissé la nacelle refroidir dans le courant de chlore, on l'extrait du tube et on la pose sur un bain de sable pour laisser dégager le chlore condensé.

On l'introduit ensuite dans un tube de Bohême de 45 centimètres de long, contenant une colonne de tournure de cuivre grillée de 15 centimètres de long, et relié à un tube à chlorure de calcium, suivi d'un tube à boules contenant de la potasse.

Après avoir chauffé l'oxyde de cuivre au rouge, on fait passer de l'air sec et dépouillé d'acide carbonique sur la nacelle chauffée au rouge très-sombre; le carbone combiné brûle complètement sans que le graphite soit attaqué. Cette combustion achevée, on pèse le tube à potasse; puis on le remet en place et on chauffe la nacelle au rouge vif dans un courant d'oxygène fourni par une petite cornue à chlorate de potasse; le graphite brûle alors, et en pesant de nouveau l'acide carbonique formé on a le poids du graphite.

66. — Fabrication des creusets brasqués. —

La préparation ordinaire des creusets brasqués, longue et fastidieuse, peut être remplacée par le procédé suivant : on enduit l'intérieur d'un creuset en terre, sur une épaisseur variant de 2 à 4 millimètres du bord au fond, d'une

pâte ferme formée d'eau sucrée et de charbon de cornue en poudre fine : on lisse la pâte avec une cloche de verre et on laisse sécher à une douce chaleur. Cette brasque, préparée en quelques minutes, prend au feu une telle consistance, qu'elle demeure ferme et intacte lorsque la terre du creuset se ramollit et se déforme.

On doit laisser sécher le creuset à une douce chaleur, et quand on veut y fondre des substances pulvérulentes, on élève doucement la température, pour éviter que les gaz produits par la décomposition de l'eau sucrée entraînent une partie du corps à traiter.

Cette pâte d'eau sucrée et de charbon peut servir à confectionner différents objets en charbon d'un usage fréquent.

Pour faire un creuset de charbon, on enduit de pâte l'intérieur d'un creuset de porcelaine vernie, on fait sécher doucement, on chauffe au rouge le creuset fermé, après quoi on détache facilement du moule le creuset de charbon. Quand celui-ci a servi plusieurs fois et qu'il commence à s'user, il suffit souvent de le plonger dans une solution concentrée de sucre et de le sécher de nouveau pour le remettre en état.

Veut-on un tube ? On enroule du papier à filtre autour d'un tube de verre, on retire celui-ci, on ferme en bas le tuyau de papier, et on y verse, en le tenant vertical, une pâte liquide de charbon et d'eau sucrée : l'eau est absorbée par le papier, sur lequel se fixe un dépôt cylindrique de charbon ; on laisse écouler le restant du liquide, puis on fait sécher lentement, et on calcine à l'abri de l'air ; après la calcination, le charbon du papier se détache sans peine. Ce tube, scié longitudinalement, fournit des nacelles.

On applique un procédé analogue pour obtenir des couvercles de creuset en charbon.

B. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

67. — **Dosage rapide de PhO^5 .** — Lorsqu'il n'est pas nécessaire d'atteindre, dans le dosage de l'acide phosphorique, la rigueur sur laquelle on peut compter par l'emploi de la méthode de Schlöesing, on peut en toute confiance faire usage du molybdate d'ammoniaque (procédé de Sonnenschein modifié par divers analystes), à la condition toutefois d'observer exactement les précautions que je vais indiquer. Cette méthode est la seule que je puisse recommander pour le dosage rapide de l'acide phosphorique dans les sols, dans les engrais contenant du fer et de l'alumine, et en général dans tous les cas où l'on a à doser l'acide phosphorique dans des substances à composition inconnue ou qui renferment de très-faibles quantités seulement d'acide phosphorique.

68. — **Marche de l'analyse, précautions à observer.** — On dissout la matière phosphatée dans l'acide nitrique, et l'on verse dans la dissolution le réactif molybdique en suivant rigoureusement les précautions que je vais indiquer d'après l'excellent travail d'Abesser, Jani et Märcker, dont j'ai maintes fois vérifié l'exactitude.

1. Dans le dosage par le molybdate, il faut opérer sur $0^{\text{gr}},1$ à $0^{\text{gr}},2$ de PhO^5 au plus, jamais sur plus de $0^{\text{gr}},2$. On doit concentrer la liqueur phosphorique de manière à la réduire à 50 ou 100 centimètres cubes pour $0^{\text{gr}},1$ à $0^{\text{gr}},2$ d'acide phosphorique.

2. On prépare la solution de molybdate en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un litre d'eau, et versant dans la solution un litre d'acide nitrique pur

du commerce. (Ne pas faire l'inverse, c'est-à-dire verser le molybdate dans l'acide.) (¹)

3. Ajouter à la liqueur qui contient l'acide phosphorique à doser assez de solution de molybdate pour que, à une partie en poids d'acide phosphorique, correspondent 50 parties d'acide molybdique. Comme le molybdate d'ammoniaque contient environ 83 p. 100 d'acide molybdique, pour 0^{gr},1 de PhO^s , il faut employer environ 100 centimètres cubes de molybdate préparé comme plus haut.

4. Un trop grand excès de molybdate n'empêche pas le dosage d'être exact, mais, à raison de l'acide molybdique qui peut rester dans le précipité et se dissoudre ensuite difficilement dans l'ammoniaque, il faut l'éviter.

5. Quatre à six heures de digestion à la température de 50° C., du molybdate avec l'acide phosphorique suffisent à la séparation complète du phospho-molybdate.

6. Le précipité jaune, séparé, après refroidissement, par filtration, est lavé avec un mélange de molybdate et d'eau (1 de molybdate, 3 d'eau).

7. Ensuite le précipité jaune de phospho-molybdate d'ammoniaque est lavé sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue et *chaude* (1 partie d'ammoniaque du commerce, 3 parties d'eau). La dissolution s'effectue mieux dans l'ammoniaque chaude qu'à froid, et comme il faut neutraliser l'excès d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique et que le chlorhydrate d'ammoniaque en trop grand excès peut ensuite gêner, il faut s'arranger de manière à dissoudre le phospho-molybdate dans le plus petit volume possible d'ammoniaque.

8. La plus grande partie de l'ammoniaque employée en

(¹) On peut également préparer le molybdate en dissolvant 100 grammes d'acide molybdique pur dans 400 grammes d'ammoniaque à 0.96 de densité et versant dans cette solution, après refroidissement, 1,500 grammes d'acide nitrique de 1.20 de densité.

excès est ensuite neutralisée par l'acide chlorhydrique versé peu à peu jusqu'au moment où le précipité formé se redissout lentement et non plus instantanément.

9. On refroidit la liqueur avant d'y verser le mélange magnésien, parce que, à chaud, il se précipiterait des sels magnésiens basiques qui augmenteraient le poids du phosphate ammoniaco-magnésien. (Brunner.)

10. La précipitation de l'acide phosphorique dans la liqueur faiblement ammoniacale se fait avec le mélange magnésien suivant :

100 grammes chlorure de magnésium cristallisé ;

140 grammes chlorhydrate d'ammoniaque ;

700 grammes ammoniaque pure ;

1300 grammes eau.

11. Pour précipiter 0^{gr},1 d'acide phosphorique, on ajoute 10 centimètres cubes de ce mélange ; ces 10 centimètres cubes contiennent une quantité de magnésie double environ de celle qu'exige la précipitation de l'acide phosphorique.

12. Après l'addition du mélange magnésien, on ajoute environ un tiers du volume de la liqueur d'ammoniaque caustique, en ayant soin toutefois que le volume total n'excède pas 100 à 110 centimètres cubes.

13. Dans l'espace de trois à quatre heures, le phosphate ammoniaco-magnésien est complètement déposé et peut être filtré.

14. Le précipité est lavé sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue (1 : 3), jusqu'à ce que la réaction du *chlore* ait complètement disparu dans la liqueur qui filtre. Il ne faut pas trop prolonger les lavages, l'insolubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'ammoniaque étendue n'étant pas absolue. (La correction indiquée par Frésenius, pour les 110 centimètres cubes relativement au phosphate soluble, est inutile.)

15. Après dessiccation sur le filtre, le phosphate ammoniaco-magnésien en est séparé, le filtre est brûlé à part; on calcine ensuite le précipité à la lampe Bunsen ordinaire puis à la soufflerie. Cette dernière calcination ne doit pas être omise, car elle chasse les petites quantités d'acide molybdique qui pourraient rester avec le phosphate ammoniaco-magnésien et qui ne disparaissent qu'à haute température.

On trouvera plus loin les applications de cette méthode à l'analyse des sols et des engrais phosphatés.

C. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN PRÉSENCE DU FER SEULEMENT.

69. — **Par le nitrate de fer titré (Schlœsing) (¹).**
— Lorsqu'on s'est assuré que la matière à analyser ne renferme pas d'alumine, on en dissout un poids connu dans l'acide nitrique, et l'on verse, dans une quantité déterminée de la solution, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour produire un précipité permanent. Par l'addition d'acide acétique jusqu'à réaction franchement acide, on redissout le phosphate de chaux qui s'était précipité avec le phosphate de fer si la matière en contenait. Il est utile de faire chauffer le liquide sur le bain de sable dans un verre de Bohême pour déterminer la précipitation et la coagulation du précipité. On recueille le phosphate de fer sur un filtre, on le lave convenablement en réunissant les eaux du lavage au liquide filtré, on dessèche le précipité, on le calcine et on le pèse. Dans la liqueur filtrée, on verse goutte à goutte une solution titrée de nitrate de peroxyde de fer (pour faire le titrage, il suffit d'évaporer à sec un volume connu et de peser le résidu) jusqu'à ce que le précipité ait pris une teinte ocreuse.

(¹) Méthode inédite.

On fait chauffer sur le bain de sable pour rassembler le précipité ; on filtre, lave, calcine et pèse. La matière pesée est du phosphate de fer dont le poids d'oxyde est donné par le volume de liqueur titrée employée : on a donc par différence le poids de l'acide phosphorique.

D. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR L'URANE.

70.— **Principe de la méthode.** — Lorsque dans une solution phosphorique rendue acide par l'acide acétique, on verse de l'acétate d'urane, il se forme un précipité de phosphate d'urane ; si la liqueur phosphorique contient beaucoup de sels ammoniacaux, le précipité est formé de phosphate double d'urane et d'ammoniaque ; mais, dans les deux cas, à une quantité d'acide phosphorique donnée correspond toujours un poids proportionnel identique d'oxyde d'urane, de telle sorte qu'une seule liqueur titrée peut servir au dosage, que la solution phosphorique renferme ou non des sels ammoniacaux.

Le cyanoferrure de potassium est sans action sur le phosphate d'urane et sur le phosphate uranique ammoniacal, mais en présence de traces d'acétate d'urane, il donne naissance à du ferrocyanure d'urane, insoluble dans la liqueur et coloré en brun-rouge foncé. Cette propriété, qui permet de décèler des traces d'acétate d'urane libre dans une liqueur acétique, est mise à profit pour constater la fin du titrage, comme nous le verrons tout à l'heure.

Cette réaction, découverte par Leconte en 1853, qui l'appliqua dès le début au dosage des phosphates contenus dans l'urine, a été introduite par Pincus dans l'analyse des engrais phosphatés.

Commençons par indiquer la composition des liqueurs nécessaires pour effectuer le dosage :

Acétate de soude.

Acétate de soude cristallisé, 100 grammes ;

Acide acétique cristallisable, 100 grammes ;

On étend d'eau distillée, jusqu'à 1,000 centimètres cubes.

71. — Titrage de la solution uranique. — Si l'on dissout 500 grammes de nitrate ou d'acétate d'urane cristallisé dans 14 litres d'eau, on obtient une liqueur dont 1 centimètre cube correspond à peu près à 5 milligrammes d'acide phosphorique. Il vaut mieux employer un excès de 25 à 30 grammes de sel d'urane, en raison de la séparation presque constante de sels basiques insolubles lors de la dissolution dans l'eau.

Comme le nitrate d'urane renferme presque toujours de l'acide nitrique libre, on ajoute aux 500 grammes de sel d'urane 50 grammes d'acétate de soude.

Si l'on emploie l'acétate au lieu du nitrate, pour 500 grammes de sels, on ajoute 50 à 100 grammes d'acide acétique concentré, un excès d'acide acétique libre rendant la liqueur d'une conservation plus sûre. Il est nécessaire de laisser reposer la solution uranique pendant quelques jours avant d'en déterminer le titre, parce que la précipitation des sels basiques ne se fait pas immédiatement.

On titre la liqueur, non pas par rapport à une solution de phosphate de soude, mais bien avec une solution de phosphate acide de chaux de richesse à peu près analogue à celle des liqueurs de superphosphate à analyser.

Pour procéder à ce titrage, on opère de la façon suivante : on pèse environ 5^{gr},5 de phosphate tribasique de chaux sec, on les met en digestion avec de l'acide sulfurique étendu (il faut environ 2^{gr},85 à 2^{gr},90 de $\text{SO}^3 \cdot \text{HO}$ pour 5^{gr},6 de $\text{PhO}^5\text{3CaO}$). Après digestion, on étend la liqueur à un litre. On sépare, par filtration, le sulfate de chaux et le résidu non dissous de phosphate tribasique. Dans 50

centimètres cubes de cette liqueur, on dose PhO^5 par le molybdate d'ammoniaque, avec toutes les précautions décrites précédemment.

Si l'on a du phosphate tribasique pur on peut, ce qui va plus vite, le dissoudre dans un léger excès d'acide nitrique et titrer la liqueur phosphorique par précipitation directe par l'ammoniaque, calciner et peser. Il faut, en tout cas, dessécher complètement le phosphate tribasique qui sert au titrage.

On prend 50 centimètres cubes de cette solution phosphatique (correspondant à une solution d'un supersphosphate à 12,5 p. 100 PhO^5 ; 20 grammes dans un litre), on ajoute 10 centimètres cubes d'acétate de soude, puis, à froid, de l'acétate d'urane (ou du nitrate), jusqu'au moment où la réaction avec le prussiate va se produire ; on chauffe alors à l'ébullition, puis on fait le titrage sur l'assiette avec le prussiate.

On arrive très-nettement et le plus sûrement à la réaction finale en employant du prussiate en poudre ; une solution toute récente de prussiate donne de très-bons résultats, une solution un peu ancienne va moins bien. Il faut donc, si l'on opère avec la solution, l'employer constamment récente.

La titration de 50 centimètres cubes de solution de superphosphate se fait exactement de la même manière. Si les superphosphates sont trop riches, la réaction finale perd en netteté. On obvie à cet inconvénient en employant 25 centimètres cubes au lieu de 50 centimètres cubes ou en étendant davantage la liqueur de superphosphate.

72. — Marche d'un essai. — Nous supposons la matière phosphatée dissoute dans l'eau, soit seule, soit additionnée d'acide nitrique. La liqueur peut contenir du fer, mais elle doit être exempte entièrement d'alumine, sans quoi l'on ne peut pas compter sur l'exactitude du

dosage de l'acide phosphorique. Si la liqueur contient de l'acide nitrique libre, on ajoute de la soude, presque jusqu'à neutralisation.

Supposons, pour fixer les idées, qu'on ait à doser l'acide phosphorique dans une solution de superphosphate (20 grammes de superphosphate dans 1 litre d'eau) ⁽¹⁾.

a) On prend 200 centimètres cubes du liquide filtré et l'on verse 50 centimètres cubes de la liqueur titrée d'acétate de soude; s'il y a du fer dans le liquide à analyser, il se précipite du phosphate de fer. On le recueille sur un filtre, on le lave trois ou quatre fois à l'eau bouillante (pas davantage, l'eau bouillante pouvant dissoudre un peu du précipité), on dessèche, calcine et pèse $\text{PhO} \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3$. Du liquide filtré on prend 50 centimètres cubes, correspondant à 40 centimètres cubes de la solution primitive par suite de l'addition de 50 centimètres cubes d'acétate de soude), on verse goutte à goutte la solution titrée d'urane, on porte à l'ébullition en essayant de temps en temps l'action d'une goutte du mélange sur du prussiate en poudre, placé sur une assiette de porcelaine, jusqu'à ce que l'addition d'une seule goutte d'acétate d'urane à la liqueur fasse apparaître la coloration rouge-brun dont il a été question plus haut.

b) Si l'addition d'acétate de soude ne produit pas de précipité de phosphate de fer, on prend 50 centimètres cubes de la liqueur phosphatée, on y verse 10 centimètres cubes de la solution titrée d'acétate de soude et l'on procède au dosage par l'urane, comme il vient d'être dit.

L'acétate de soude et surtout l'acide acétique libre ne sont pas sans action sur la réaction finale de la solution uranique avec le prussiate. Il faut, par conséquent, employer sensiblement la même quantité de ce mélange

(1) J'indiquerai à l'article *Superphosphate* comment il faut préparer cette solution.

dans le titrage de la solution uranique par le phosphate de chaux qu'on en emploiera dans l'analyse de la matière phosphatée. On peut remarquer que, dans le cas d'un superphosphate ferrugineux, on emploie, par 40 centimètres cubes de la solution, 10 centimètres cubes du mélange d'acétate et d'acide acétique, tandis que dans le cas d'une matière exempte de fer, on ajoute 10 centimètres cubes seulement pour 50 centimètres cubes de solution phosphatée. Dans le titrage, comme dans le dosage de PhO^s , il faudrait prendre $12^{\text{cc}},5$ de solution titrée d'acétate de soude, au lieu de 10 centimètres cubes. Mais cette différence de $2^{\text{cc}},5$ est dans la plupart des cas sans influence notable sur l'exactitude du dosage.

Cette méthode, à la fois exacte et rapide quand elle est bien appliquée, rend les plus grands services dans l'analyse des engrais phosphatés, notamment dans celle des superphosphates d'os.

E. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN L'ABSENCE DU FER ET DE L'ALUMINE.

73. — Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. — Quand la matière à analyser ne contient ni fer ni alumine, le dosage de l'acide phosphorique s'effectue très-exactement soit à l'aide du procédé que nous venons de décrire (liqueur titrée d'urane), soit par le mélange magnésien.

Deux cas peuvent se présenter : le phosphate de chaux est dissous à la faveur de l'eau seule ou à l'aide d'une certaine quantité d'acide nitrique. (Voir *Analyse des engrais*.)

1^{er} cas : Phosphate soluble dans l'eau, phosphate de chaux, soude ou potasse. — On prend 50 ou 100 centimètres cubes de la dissolution, suivant sa richesse (soit $0^{\text{gr}},5$ à 1 gramme de phosphate). On précipite à chaud par

une addition d'oxalate d'ammoniaque pulvérisé, et dans la liqueur filtrée et refroidie on verse 20 à 25 centimètres cubes de la solution magnésienne, dont j'ai indiqué la composition page 86.

2° cas : *Phosphate dissous en présence de l'acide nitrique.*

— Dans 50 ou 100 centimètres cubes de la liqueur, on neutralise l'excès d'acide aussi exactement que possible par l'ammoniaque, on redissout le phosphate de chaux par l'addition d'une petite quantité d'acide acétique, et l'on procède à la séparation du phosphate ammoniacomagnésien comme il vient d'être dit.

F. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOLUBLE DANS
LE CITRATE D'AMMONIAQUE.

($\text{PhO}^s2\text{CaO.HO}$ — $\text{PhO}^s\text{Fe}^2\text{O}^3$ — $\text{PhO}^s\text{Al}^3\text{O}^3$.)

74. — **Principe de la méthode.** — Le phosphate de chaux bibasique, et en général les phosphates solubles dans les sels organiques, citrate, tartrate, etc., étant considérés comme beaucoup plus facilement assimilables par les végétaux que les phosphates insolubles dans les mêmes conditions, on est généralement d'accord pour leur attribuer une valeur vénale identique à celle du phosphate soluble. Il importe donc d'en déterminer le taux dans les principaux engrais phosphatés rendus en partie solubles par l'acide phosphorique.

Un chimiste anglais, Warrington, a le premier signalé la solubilité de $\text{PhO}^s2\text{CaO.HO}$ dans l'acétate d'ammoniaque; un jeune chimiste français, Brassier, a simplifié la méthode décrite par Warrington, en supprimant la séparation de la chaux préalablement au dosage par la magnésie; mais c'est à Frésenius, Neubauer et Lücke, que l'on doit l'adaptation à la fois simple et exacte de ce procédé à l'analyse des superphosphates. Ces savants ont

fait connaître le 2 juillet 1871, à la réunion des chimistes et des fabricants d'engrais qui s'est tenue à Coblenz, la méthode dont nous allons donner le principe, et qui est employée avec quelques légères modifications au laboratoire de la Station agronomique de l'Est depuis le mois de septembre 1871, époque à laquelle elle a été publiée ⁽¹⁾. La description détaillée de la méthode, avec toutes les vérifications désirables à l'appui, a paru dans le *Zeitschrift für Chemie* de Frésenius, t. X. 1871.

Une solution de citrate ammoniacal neutre ou légèrement alcalin, d'une densité de 1,09, laisse intact le phosphate tribasique et dissout rapidement (en une demi-heure) le phosphate bibasique avec lequel on l'agite de temps en temps, en maintenant le mélange à la température de 30 à 40 degrés centigrades.

On trouvera à l'analyse des superphosphates la marche à suivre ; je me bornerai ici à indiquer en quelques mots le procédé de Frésenius, Neubauer et Lücke.

Étant donné un mélange de phosphate tribasique et de phosphate bibasique (ou phosphate rétrogradé), si l'on place 2 grammes de ce mélange (je suppose le phosphate acide complètement enlevé par un lavage) dans 50 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque neutre ou légèrement ammoniacal, maintenu à 30 ou 40 degrés centigrades, et qu'on agite de temps en temps la liqueur, au bout de 20 à 25 minutes, tout le phosphate bibasique aura passé en dissolution. Un lavage renouvelé deux fois avec une solution étendue de citrate enlèvera jusqu'aux dernières traces de phosphate rétrogradé et laissera intact $\text{PhO} \cdot 3\text{CaO}$. Si l'on connaît la richesse du mélange de phosphate en acide phosphorique total (avant traitement par le citrate); si, d'autre part, on dose l'acide phosphorique

(1) *Landwirthschaftlicher Anzeiger*, n° 40, septembre 1871, Berlin.

restant après la digestion avec le citrate, on aura par différence le taux de l'acide rétrogradé. Tel est le principe très-simple de cette méthode, qui nous a donné depuis quatre ans les meilleurs résultats dans les nombreux dosages que nous avons faits, avec les précautions qui seront indiquées dans le chapitre des analyses spéciales.

X. — DOSAGE DE LA POTASSE.

75. — État de la potasse dans les matières agricoles. — La potasse est, après l'azote et l'acide phosphorique, le composé dont on a le plus fréquemment à opérer la recherche et le dosage dans les engrais, les végétaux et le sol. Dans les analyses qui se présentent le plus souvent, on rencontre la potasse combinée aux acides sulfurique, nitrique et carbonique, au chlore est plus rarement à l'acide phosphorique. Presque toujours ces sels sont associés aux sels alcalins ou alcalino-terreux.

76. — Procédés de dosage. — Les procédés de dosage employés dans les laboratoires agricoles se réduisent à deux principaux : l'un, fondé sur l'insolubilité à peu près complète du chloro-platinate de potassium dans l'alcool ; l'autre, basé sur l'insolubilité du perchlorate de potasse dans le même liquide. La séparation à l'état de perchlorate (Serullas et Schloesing) qui permet de doser directement la potasse en présence des substances auxquelles elle est généralement associée dans les matières agricoles (sols et engrais), sans séparation préalable des bases alcalines et alcalino-terreuses, est appelée à rendre les plus grands services dans les laboratoires agricoles. A la fois très-exact et très-rapide, ce procédé peut remplacer, dans presque tous les cas, l'emploi long et assez dispendieux

du chlorure de platine. Je vais décrire successivement ces deux méthodes, renvoyant pour leur application à l'analyse des engrais.

77. — Dosage à l'état de chloro-platinate. — Il faut commencer par éliminer de la solution contenant la potasse à doser : la silice, l'alumine, le fer, la chaux, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, par l'emploi successif de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque ; on concentre la liqueur, on transforme, s'il y a lieu, les nitrates en carbonates par le procédé indiqué à l'analyse des silicates ; on sépare la magnésie et l'on verse goutte à goutte dans la liqueur, aussi concentrée que possible, un excès d'une solution de chlorure de platine au dixième (100 grammes par litre). On évapore ensuite à siccité, au bain-marie, la solution contenant le précipité platinique, on humecte la masse avec de l'alcool et on laisse digérer le tout pendant quelques heures ; on lave ensuite à l'eau alcoolisée ($\frac{1}{2}$ d'alcool, $\frac{2}{3}$ d'eau) jusqu'à ce que l'eau de lavage, jaune d'abord (chlorure de platine et de sodium), soit devenue tout à fait incolore : on dessèche le chloro-platinate à 125 ou 130° et on le pèse dans la capsule de platine où s'est effectuée la précipitation. Le poids de chloro-platinate trouvé, multiplié par 0,193, donne le poids correspondant de potasse.

78. — Dosage à l'état de perchlorate de potasse. — L'insolubilité du perchlorate de potasse de l'alcool à 40°, signalée par Serullas, est devenue, entre les mains de Schloësing, la base d'un procédé expéditif et très-exact de séparation de la potasse d'avec la soude. Ce procédé est d'autant plus précieux qu'il n'exige pas l'éloignement préalable des autres bases (chaux, magnésie, baryte) et peut être ainsi pratiqué au début d'une analyse de sol ou d'engrais. La seule condition à remplir est l'élimination de l'acide sulfurique et des autres acides fixes, phospho-

rique, etc. Un mélange présentant la composition suivante :

	Milligr.
Chlorure de potassium	83,5
Sulfate de magnésie	574,0
Chlorure de sodium	1298,0
Chlorure de calcium	233,0

a donné, après élimination de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et conversion des bases en perchlorates :

	Milligr.
Perchlorate de potasse	153,1

correspondant à :

Chlorure de potassium	82,4 ⁽¹⁾ .
-------------------------------	-----------------------

Ce seul exemple suffit à montrer l'exactitude de la méthode et le parti qu'on en peut tirer dans les recherches de chimie agricole.

79. — Préparation de l'acide perchlorique et du perchlorate d'ammoniaque. — Je commencerai par décrire le procédé de préparation du réactif de Schlœsing (inédit).

1° Perchlorate de potasse. — On prend 700 à 800 grammes de chlorate de potasse pur et fondu ⁽²⁾. On les place dans un ballon de verre de un litre et demi de capacité environ, suspendu au fléau d'une balance. Sur le plateau opposé on met des poids en quantité telle que l'équilibre se trouve rompu en faveur du ballon, de sorte que ce dernier ne soit entraîné par les poids qu'au moment où il aura perdu 7 1/2 p. 100 de son poids, par

⁽¹⁾ Schlœsing, *Comptes rendus Acad.*, 27 novembre 1871.

⁽²⁾ Il est dangereux, quand on opère la décomposition en grand, d'employer du chlorate cristallisé à raison de l'eau qu'il peut retenir.

suite de la décomposition du chlorate. Le ballon, entouré de briques réfractaires, est chauffé progressivement comme s'il s'agissait de la préparation de l'oxygène ; le four en briques dans lequel on le place a pour objet de répartir également la chaleur et d'éviter les explosions résultant de la décomposition trop brusque du chlorate.

Lorsque, par suite du départ de l'oxygène, l'équilibre est rétabli, on enlève le ballon, on lui imprime quelques légers mouvements de rotation pour étaler le chlorate sur les parois et s'opposer ainsi à l'emprisonnement d'oxygène dans la masse, ce qui pourrait amener des explosions violentes ; on laisse refroidir. On reprend ensuite le contenu du ballon par l'eau bouillante, on refroidit brusquement la dissolution, le perchlorate se dépose en très-petits cristaux. Le chlorure de potassium formé reste en solution avec un peu de perchlorate ; on se sert de ces eaux mères pour le traitement du perchlorate obtenu dans une autre opération.

On procède ensuite au lavage méthodique du perchlorate de potasse, jusqu'à cessation du trouble de la liqueur de lavage, par le nitrate d'argent. On laisse enfin ressuyer les cristaux dans l'entonnoir où s'est fait le dernier lavage.

2° Transformation de KClO_3 en perchlorate d'ammoniacque. — Sur quelques grammes des cristaux obtenus dans l'opération précédente, on dose par dessiccation le taux réel de perchlorate qu'il renferment. Par un titrage alcalimétrique, on détermine la richesse d'une solution d'acide hydrofluosilicique. Dans cet acide hydrofluosilicique, on ajoute assez de cristaux de perchlorate pour obtenir $\text{SiF}_2\text{KFl} + \text{ClO}_3$; on agite fréquemment le mélange ; à la fin, on chauffe au bain-marie vers 40° . Cette réaction demande un jour et demi à deux jours pour s'effectuer complètement. On s'assure qu'elle est terminée, en ajoutant de l'ammoniaque dans le liquide clair surnageant ;

l'alcali ne doit pas produire de trouble. On décante, on sépare par filtration le fluo-silicate et l'on a une solution étendue d'acide perchlorique. On concentre par la chaleur, on abandonne ensuite le liquide à lui-même ; il se sépare quelques cristaux de $\text{KO.ClO}'$, insoluble dans l'acide perchlorique concentré. On sature alors la liqueur acide par l'ammoniaque ; il se produit un précipité abondant contenant les impuretés, telles que fer, silice, etc. On filtre à chaud et l'on purifie le perchlorate d'ammoniaque qui se dépose, par deux cristallisations. On a ainsi préparé du perchlorate d'ammoniaque pur qui va servir à obtenir l'acide perchlorique.

3° Transformation du perchlorate d'ammoniaque en acide perchlorique. — Dans une capsule de porcelaine on décompose le perchlorate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique additionné d'un excès d'acide nitrique. On concentre le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et on l'abandonne à lui-même pendant un jour ou deux, afin de laisser se séparer les dernières traces de perchlorate de potasse qu'il pourrait contenir. C'est le liquide surnageant qui sert au dosage de la potasse. On en essaie 5 centimètres cubes par l'addition d'alcool et s'il se précipite encore quelques cristaux de $\text{KO.ClO}'$, on en tient compte par une correction, une fois faite, sur le liquide réactif.

80. — Séparation de la potasse par ClO' . — Comme exemple de séparation de la potasse à l'état de perchlorate, je prendrai le mélange complexe suivant (sel de Stassfurt brut). Ce mélange contient :

Chlorure de sodium,	Sulfate de potasse,
Chlorure de potassium,	Sulfate de chaux.
Sulfate de magnésie,	

On pèse 50 grammes de sel de Stassfurt ; on les dissout dans l'eau et l'on étend la solution à 1,000 centimètres

cubes. On prend 20 centimètres cubes de cette solution, on y verse un léger excès de nitrate de baryte, on évapore presque à siccité. On chasse l'acide chlorhydrique par l'addition répétée d'acide nitrique. On concentre de manière à réduire le volume du liquide à 4 ou 5 centimètres cubes, on ajoute l'acide perchlorique. On évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide perchlorique et l'on reprend le résidu par un peu d'eau pour éviter la transformation du sulfate de baryte en sulfate de potasse et perchlorate de baryte; les sels barytiques se précipitent en présence de l'eau. On évapore de nouveau à sec; on ajoute de l'alcool qui dissout les perchlorates de baryte, de soude, de chaux, et de magnésie. On décante; on lave à l'alcool les cristaux de perchlorate de potasse en les écrasant avec un agitateur pour éviter l'interposition d'autres sels; on reprend par l'eau, évapore à sec et reprend par l'alcool. On filtre, on sépare le sulfate de baryte en mélange sur le filtre avec le perchlorate, à l'aide de l'eau bouillante, on évapore à sec et l'on pèse. En multipliant par 0,3393 le poids de perchlorate obtenu, on a celui de la potasse. Nous indiquerons aux chapitres spéciaux les applications de cette méthode de dosage.

XI. — DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE (¹).

81. — **Principe de la méthode.** — On a souvent besoin d'éliminer l'acide chlorhydrique au début d'une analyse, par exemple lorsqu'on veut appliquer la méthode de H. Sainte-Claire Deville, fondée sur les différences d'action de la chaleur à l'égard des nitrates (voir XII, Ana-

(¹) Cours inédit du Conservatoire des arts et métiers.

lyse des silicates) : en pareil cas, on peut transformer les chlorures en nitrates, par l'acide nitrique en excès ; mais s'il faut doser le chlore, on est obligé d'avoir recours à un sel d'argent, et d'ajouter ainsi au moins une filtration, souvent une évaporation, à toutes les manipulations que les matières analysées devront subir pendant le cours des séparations. Il est cependant possible d'éviter la précipitation par l'argent dans la dissolution même des matières, si l'on arrive à distiller de l'eau régale, sans aucune perte des vapeurs, à l'aide de quelque appareil dans lequel le liège ou le caoutchouc, substances dont on ne peut guère se passer quand on veut arrêter toute fuite de corps volatils, sont préservés de l'attaque violente des vapeurs chloronitrées. Le chlore sera dosé toujours par le nitrate d'argent, dans les produits distillés, mais non plus en présence des autres matières, et l'on sera fidèle à cet excellent principe de l'analyse, d'après lequel il faut, autant que possible, séparer les corps, en mettant à profit leurs caractères physiques, avant d'avoir recours pour les isoler aux réactions qui exigent l'introduction de substances étrangères fixes. Le procédé suivant, dû à Schlœsing, permet de réaliser ces conditions.

82. — Description de l'appareil. — L'appareil en question (fig. 12) peut être établi d'une manière bien simple : la matière, liquide ou solide, est introduite dans un ballon, B, dont le col a été rétréci vers son milieu ; on y verse de l'acide nitrique pur, en évitant de mouiller l'extrémité du col, et l'on ferme avec un bouchon porteur de deux tubes : l'un, *a*, descendant jusqu'à la naissance du col, chargé de porter les vapeurs d'eau régale dans un récipient, D, entouré d'eau froide ; l'autre, faisant communiquer B avec un autre ballon, C, où l'on fera tout à l'heure bouillir de l'eau pure. Le tube *a* est de diamètre assez large pour que les projections du liquide en ébulli-

tion retombent et ne soient point entraînées; pour la même raison, il est incliné de a' en a'' vers le ballon B; il se termine par un rétrécissement a''' , qui a pour effet

Fig. 12.
Appareil pour le dosage de l'acide chlorhydrique.

d'empêcher les absorptions : sans cette précaution, si l'ébullition en B devenait intermittente, les produits distillés, remontant sans gêne et très-vite dans le tube a''' a'' , menaceraient constamment d'absorption. Enfin le tube a doit occuper presque en totalité la section rétrécie du col. L'extrémité a''' doit être, dès le début de la dis-

tillation, noyée dans de l'eau pure et froide, ce qui assure l'entière condensation des premières vapeurs.

On chauffe en même temps B et C, mais on dispose les flammes de manière que l'ébullition de C précède de quelques instants celle de B. La partie du col de B comprise entre le bouchon et le rétrécissement, est constamment remplie de vapeur d'eau ; et l'écoulement de cette vapeur par un passage circulaire étroit est un obstacle infranchissable pour les vapeurs régaliennes ; les deux vapeurs prennent d'ailleurs le même chemin en *a*, et vont se condenser ensemble en D. Quand on veut arrêter l'opération, on éteint d'abord le feu sous B, on enlève le récipient D, on retire le bouchon de B, et on éteint sous C. Le courant de vapeur d'eau préserve si bien le liège, qu'après un grand nombre d'opérations, on y voit à peine une légère teinte jaune.

En général, on est averti que le chlore est entièrement expulsé par la distillation même, qui devient irrégulière quand cesse la production des gaz au sein du liquide ; il convient cependant, avant de terminer, de remplacer D par un autre récipient pour mettre à part les derniers produits et y constater l'absence du chlore.

Lorsqu'on opère sur des dissolutions, il peut arriver que l'acide nitrique, trop affaibli, n'agisse pas immédiatement ; en pareil cas, la concentration de l'acide se produit avant la réaction chimique. Quant aux quantités d'acide nitrique à employer, il est clair qu'elles varient selon la capacité du ballon et le volume déjà occupé par la dissolution des matières si l'on a affaire à des liquides ; on s'arrange d'ordinaire de manière à ce que le ballon soit à moitié plein quand la réaction commence ; à partir de ce moment, on distille au moins la moitié du liquide.

Il est presque superflu d'ajouter que Schloësing a vérifié l'exactitude de ce procédé par des dosages faits sur des

quantités connues de chlorures purs, ceux de sodium et de potassium.

XII. — ANALYSE DES MATIÈRES SILICATÉES.

MÉTHODE DE LA VOIE MOYENNE.

83. — **But de la méthode.** — On a fréquemment l'occasion, dans les recherches agricoles, d'analyser des débris de roches d'origine ancienne (feldspathiques, granitiques, porphyriques) dont les produits de décomposition constituent les sols arables d'une grande partie de la France. Certains produits de désagrégation de roches anciennes ou récentes sont employés comme amendements des terres et, à ce titre, rentrent dans la catégorie des matières dont l'analyse est demandée aux laboratoires agricoles. Je vais faire connaître la méthode générale applicable à ces substances, dont la silice et l'alumine constituent la base. Cette méthode, imaginée par H. Sainte-Claire Deville, connue sous le nom de *méthode de la voie moyenne*, par opposition aux procédés par voie sèche et par voie humide, est d'ailleurs d'un emploi très-fréquent dans l'examen des produits naturels ou des cendres de beaucoup d'entre eux. Elle rend les plus grands services pour la séparation exacte des composés suivants : silice, alumine, fer, chaux, magnésie, potasse et soude, c'est-à-dire pour le dosage des corps que le chimiste agricole a si fréquemment l'occasion de rencontrer, unis en diverses proportions.

84. — **Principes généraux de la méthode.** — Les caractères qui distinguent la *voie moyenne* des autres méthodes d'analyse sont les suivants :

1° Emploi exclusif de réactifs gazeux, volatils ou abso-

lument fixes ; utilisation des réactifs gazeux : azote, hydrogène, gaz acide chlorhydrique.

2° Substitution de la chaux, facile à obtenir à l'état de pureté, à la soude ou à la potasse, pour rendre les silicates attaquables par l'acide nitrique ; substitution qui a le double avantage d'introduire dans les matières à analyser un réactif absolument fixe, chimiquement pur et facile à doser, au lieu et place de substances très-rarement pures et d'un dosage difficile (soude ou potasse).

3° Dans l'attaque des matières dures, substitution du broyage à la porphyrisation.

85. — **Réactifs de la voie moyenne.** — Les réactifs qu'on emploie sont : l'acide nitrique, le nitrate d'ammoniaque, l'acide chlorhydrique gazeux, l'acide oxalique, l'hydrogène et la chaux vive pure.

Avant de décrire les méthodes d'attaque et de séparation, je rappellerai les réactions principales sur lesquelles H. Sainte-Claire Deville a fondé sa méthode.

86. — **Acide nitrique.** — Le point de départ des procédés de séparation des bases par voie moyenne réside dans la résistance très-variable que les nitrates opposent à leur décomposition sous l'influence de la chaleur. Les nitrates se classent, d'après cette propriété, dans l'ordre suivant :

1. *Nitrates qui abandonnent leur acide à l'état d' AzO^{a} à une température peu supérieure à celle de l'eau bouillante :*

a) *Nitrate d'alumine.* — Il fond dans son eau de cristallisation et se décompose entièrement à 140 degrés. Le résidu de cette décomposition présente la composition suivante :

$$\begin{array}{rcl} 6\text{H}_2\text{O} & = & 51.5 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 48.7 \\ \hline \text{Al}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O} & = & 100.0 \end{array}$$

b) *Nitrate de fer.* — Supporte à peine l'évaporation sans se décomposer. Le résidu est de l'oxyde pur anhydre. Porté à une très-basse température il ne dégage, comme le nitrate d'alumine, que de l'acide nitrique.

2. *Nitrates qui abandonnent leur acide à une température peu élevée avec dégagement de vapeurs nitreuses (AzO^4) et formation d'un peroxyde.*

Les nitrates de manganèse, de cobalt et de nickel sont dans ce cas ; le premier seul nous intéresse.

Une solution de nitrate de manganèse, portée à 140 degrés, laisse déjà déposer des flocons ; à 155 degrés, la décomposition est rapide et s'accompagne d'un dégagement de vapeurs nitreuses. Il se dépose de l'oxyde MnO^2 , anhydre et pur. Le peroxyde est insoluble dans l'acide nitrique faible à chaud, l'acide concentré n'en dissout que des traces.

Les oxydes de nickel et de cobalt donnent de l'oxyde pur, anhydre, mais cela seulement à une température plus élevée. Ces oxydes sont solubles dans AzO^5 faible avec dégagement d'hydrogène.

3. *Nitrates se décomposant avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation partielle de sous-nitrates entre 250 et 350 degrés.*

Un seul nitrate de cette catégorie nous intéresse, c'est le nitrate de magnésie, particulièrement étudié par H. Deville, la décomposition de ce nitrate fournissant la seule méthode exacte de séparation de la magnésie d'avec l'alumine. Une solution de nitrate de magnésie bout à 170 degrés, le produit de la distillation est de l'eau pure ; entre 210 et 310 degrés, ce sel subit un commencement de décomposition, il se dégage un peu d' AzO^5 exempt d' AzO^4 ; vers 330 degrés apparaissent seulement les vapeurs nitreuses : le résidu de la décomposition du nitrate de magnésie est formé pour les 9 dixièmes de sous-nitrate, et

pour l'autre dixième d'oxyde de magnésie hydraté, tous deux entièrement solubles à une douce chaleur (20 à 50 degrés) dans le nitrate d'ammoniaque.

87. — **Nitrate d'ammoniaque.** — L'acide nitrique et l'ammoniaque ne se combinent qu'en une seule proportion, sous l'influence de la chaleur ; il n'y a donc aucune tendance à la formation de composés secondaires. L'affinité de l'ammoniaque pour les acides diminue à mesure que la température augmente (tension de dissociation). Le nitrate d'ammoniaque est facilement décomposé par les bases ; sous l'influence simultanée de la chaleur et d'une base, il se dédouble en eau et en protoxyde d'azote ; la réaction est représentée par l'équation suivante : $AzH^4O.AzO^5 = 2AzO + 4HO$. Les nitrates de sesquioxydes n'existent plus à cette température ; ils sont détruits.

En présence de l'acide chlorhydrique, le nitrate d'ammoniaque en dissolution se décompose, amenant en même temps la destruction de l'acide chlorhydrique suivant la réaction :



qui nous offre un moyen très-commode d'éliminer l'eau régale. Nous verrons plus tard le parti qu'on tire de cette décomposition dans l'analyse des eaux.

Toutes les bases alcalines et presque tous les protoxydes se dissolvent dans le nitrate d'ammoniaque avec dégagement d'ammoniaque. (KO.NaO.CaO.MgO.MnO, etc.) Nous utiliserons tout à l'heure cette propriété pour la séparation de ces bases d'avec les sesquioxydes.

88. — **Acide sulfurique.** — Il faut en exclure l'emploi dans toutes les analyses où il pourrait former avec deux bases à la fois des composés indécomposables par la chaleur. On peut, au contraire, l'employer avec succès pour les dosages du manganèse, du zinc, du nickel, dont

les sulfates sont indécomposables à la température d'ébullition de l'acide sulfurique monohydraté.

89.—**Acide chlorhydrique.**—Tous les chlorures sont volatils ou décomposables par la chaleur. Ils s'entraînent tous mutuellement en plus ou moins grande quantité, parce que tous ont une tension, même à basse température. L'emploi de l'acide chlorhydrique liquide est dangereux dans l'analyse, à cause de l'entraînement inévitable des chlorures avec la vapeur d'eau. HCl gazeux et sec donne au contraire un précieux réactif; il est sans action sur les oxydes irréductibles par l'hydrogène et forme, avec ceux que l'hydrogène réduit, des chlorures volatils. C'est sur cette réaction que H. Deville a fondé la séparation du fer et du zinc d'avec l'alumine, en opérant comme je l'indique plus loin.

90.—**Acide oxalique.**—Plus fixe qu' AzO^5 , il chasse ce dernier de toutes les combinaisons salines sans le décomposer. H. Deville a basé sur cette réaction, la transformation des nitrates en carbonates, décrite plus loin. En évaporant une solution nitrique à peu près neutre avec de l'acide oxalique, chauffant assez pour chasser l'excès d'acide oxalique et décomposer les oxalates, on obtient les carbonates des bases préalablement combinées à l'acide nitrique.

L'acide oxalique facilite la décomposition de presque tous les sesquioxydes métalliques. Il rend possible la dissolution de MnO^3 à basse température, dans l'acide nitrique. Associé, équivalent à équivalent, avec ce dernier, il constitue un réactif précieux pour ces séparations (acide oxalo-nitrique).

A froid, l'oxalate de chaux se dépose complètement au bout de huit à dix heures. S'il y a de la magnésie dans la liqueur où l'on précipite la chaux, il faut se garder de chauffer, même légèrement, la solution, la solubilité de l'oxalate de magnésie étant plus faible à chaud qu'à froid.

91. — **Analyse des silicates.** — Deux cas peuvent se présenter :

1° La matière silicatée est attaquable par les acides ;

2° Elle ne peut pas être intégralement dissoute dans l'acide sans addition préalable de chaux destinée à rendre le silicate très-basique. On peut toujours faire rentrer le second cas dans le premier en fondant la matière avec du carbonate de chaux pur. (Voir, pour la préparation de ce dernier, au *Dosage de l'ammoniaque*, p. 55).

Prenons le cas le plus général, celui d'un silicate inattaquable (résidu du sol après le traitement par l'acide nitrique ou chlorhydrique, débris de roches porphyrique, feldspathique, granit, etc.). La matière à analyser renferme les composés suivants :

Silice.	Chaux.
Alumine.	Magnésie.
Oxyde de fer.	Potasse.
Manganèse.	Soude.

Il s'agit : 1° de séparer la silice, l'alumine et ses isomorphes des bases alcalines et alcalino-terreuses ; 2° de séparer l'alumine du fer :

On cherche d'abord si la matière perd de son poids lorsqu'on la chauffe. S'il y a une perte, il y a lieu d'examiner à quoi elle est due (eau ou matières fluorées). La température donnée par la lampe de Deville ⁽¹⁾, par le four Schlœsing ou par le chalumeau Leclerc et Forquignon, qui sont décrits §§ 124 et 127, est nécessaire pour cette détermination. Quand la substance renferme de l'eau,

⁽¹⁾ Voir la description de cette lampe, *Traité pratique d'analyse chimique*, par WÆHLER, GRANDEAU et TROOST, 1865. Gauthier-Villars.

celle-ci est chassée à la température rouge donnée par la lampe d'émailleur ordinaire, s'il s'agit des silicates. Le talc, et ses analogues, retiennent leur eau jusqu'au rouge blanc. La lampe à gaz ordinaire ne suffit pas.

Quand les minéraux ne perdent de matières volatiles qu'à haute température (lampe Deville, four Schloësing ou chalumeau Leclerc et Forquignon), c'est qu'ils contiennent du fluor.

92. — **Attaque par la chaux.** — La quantité de chaux, variable, proportionnelle à la quantité de silice contenue dans l'échantillon à analyser, doit être suffisante pour que le verre obtenu par la fusion donne de la silice gélatineuse lorsqu'on le traite par l'acide nitrique. Elle varie entre 15 et 100 de carbonate de chaux pour 100 du poids de la matière à attaquer. Dans le cas de la silice pure, 110 à 120 pour cent de carbonate de chaux suffisent pour obtenir un silicate entièrement attaquable par les acides.

Le chalumeau peut servir à indiquer approximativement la teneur en silice de la matière à analyser, mais dans l'incertitude où l'on est sur le taux exact de cet élément, il vaut mieux employer plus de chaux que moins. Cependant il ne faudrait pas pousser trop loin la quantité de chaux employée pour l'attaque, de peur de mettre en liberté la potasse ou la soude, qui se volatiliserait lors de la fusion du silicate.

Mais avant de mélanger la matière avec la chaux, il faut d'abord voir si elle ne perd rien par la calcination. On l'introduit en petits fragments dans un creuset taré à l'avance; on pèse, puis on porte sur la petite lampe ⁽¹⁾ pendant quelques minutes afin de chasser l'eau, et s'il

⁽¹⁾ Lampe à gaz de Bunsen.

y a une perte, ce que la balance indique, on chauffe jusqu'à ce que la perte cesse ; puis on porte sur la lampe moyenne ⁽¹⁾, puis sur la grande lampe ⁽²⁾ ; à cette température la matière peut fondre, se fritter, changer de couleur ; on note tout cela sur le cahier d'analyse ; une fois qu'on est sûr que la matière ne perd plus, on procède à l'analyse.

On commencera par broyer le silicate en le passant au tamis de soie ; il n'est pas nécessaire de pousser très-loin le broyage, à moins que le silicate ne soit très-dur et inattaquable ; alors il vaut mieux le broyer dans un petit tas d'acier plutôt que d'employer le mortier d'agate, qu'il use très-vite.

Quand on s'est servi du tas d'acier, il faut mettre la poudre obtenue en digestion avec l'acide nitrique, laver avec de l'eau, calciner légèrement et sécher dans une étuve de manière à ramener à l'état primitif ; on peut, dans beaucoup de cas, se contenter de passer dans la poussière un barreau aimanté ; cela fait, on porte le creuset plein sur la balance et l'on pèse.

Je suppose qu'on agisse sur 1,220 milligrammes de feldspath, il faut y ajouter $1,220 \times \frac{5.5}{100}$ de carbonate de chaux ou 671 milligrammes.

Le mélange étant pesé, on le rend aussi intime que possible avec une petite spatule de platine ; puis avec une plume de corbeau, on fait tomber dans le creuset toute la portion de poussière adhérente à la spatule de platine, et l'on passe la plume sur les parois supérieures du creuset de manière à tout réunir au fond : on passe même la

⁽¹⁾ Lampe d'émailleur.

⁽²⁾ Lampe Deville, four Schlœsing ou chalumeau Leclerc et Forquignon.

plume entre le creuset et la matière pour détacher le mélange. .

Pendant ce temps, toute cette poussière a pu prendre de l'humidité; on met un instant le creuset sur la petite lampe, et l'on chauffe à une température telle qu'aucune partie de la surface de la matière ne devienne incandescente; on laisse refroidir, et l'on reporte sur la balance. On trouve toujours une légère différence provenant de ce que le carbonate de chaux avait repris de l'eau.

93. — **Fusion du silicate.** — La matière étant ainsi préparée, on chauffe pendant 15 ou 20 minutes à la lampe moyenne, de manière que le carbonate agisse sur le silicate sans fondre; puis l'acide carbonique s'étant dégagé, on porte sur la grande lampe, et il faut que le verre obtenu soit bien fondu, homogène et, s'il est incolore, transparent.

On note toutes les particularités observées, et on détermine le poids du verre.

Puis on détache le verre du creuset avec autant de soin qu'il est possible, de manière à n'en point perdre; on l'introduit dans un mortier d'agate recouvert d'une peau de mouton; on broie le verre avec précaution, mais sans pousser trop loin la trituration. Cela fait, on met le verre pulvérisé dans une capsule de platine tarée à l'avance, on la porte sur la balance après avoir chauffé à 200 ou 300 degrés, et l'on pèse le verre; on a un certain poids sur lequel portera l'analyse.

94. — **Dissolution du silicate.** — La matière vitreuse, humectée d'eau, est attaquée par l'acide nitrique; on remue constamment avec une petite baguette de verre. Il faut éviter que la matière ne se prenne en masse dans le fond.

On détache bien tout ce qui se trouve sur la baguette de verre, et on la fait chauffer à la lampe pour voir s'il n'y reste rien de solide, puis on met la capsule sur le bain de sable; on chauffe à une température telle qu'il ne se

dégage plus d'acide nitrique et qu'il commence à se produire des vapeurs nitreuses.

Le meilleur système de bain de sable est celui de Schlœsing, représenté par la figure 13, qui me dispense de décrire cet excellent appareil (1).

Si la matière contient du fer ou du manganèse, il faut attendre que la teinte soit uniformément rouge ou noire;

Fig. 13.
Étuve de Schlœsing.

alors on ajoute dans la capsule, en dissolution, du nitrate d'ammoniaque en quantité suffisante pour bien humecter la masse; on fait chauffer sur le bain de sable, en recouvrant la capsule avec un entonnoir, puis on découvre après un instant et l'on flaire la matière. Si l'on perçoit nettement l'odeur de l'ammoniaque, on continue, sinon, avec une baguette de verre, on ajoute une goutte d'ammoniaque; on remue la matière en agitant la capsule, et l'on voit si l'odeur ammoniacale persiste et s'il se forme un précipité. Ordinairement il ne se forme pas de précipité, et l'on peut être certain que toute l'alumine est devenue insoluble par la calcination. On laisse la capsule sur le bain de sable

(1) Construit par V. Wiesnegg, rue Gay-Lussac, à Paris.

jusqu'à dessiccation complète, puis on ajoute un peu d'eau et l'on décante sur un filtre pour prévenir tout accident.

On rapporte de l'eau dans la capsule ; on fait bouillir, on décante encore, on lave ainsi une douzaine de fois en s'assurant bien que l'eau bouillante pénètre par toute la masse, enfin on arrête ce lavage, quand, en évaporant une partie de la liqueur décantée, cette dernière ne laisse aucun résidu.

Alors l'analyse est partagée en deux : d'une part, on a dans un vase les matières solubles dans le nitrate d'ammoniaque ; d'autre part, les matières insolubles dans ce réactif.

95. — Séparation et dosage de la silice et de l'oxyde de manganèse. — Les matières insolubles sont traitées par l'acide nitrique qu'on laisse digérer à chaud ; l'acide nitrique dissout l'alumine et le peroxyde de fer.

S'il n'y a pas de manganèse, la silice qui reste est blanche ; s'il y a du manganèse, la silice est noire.

On lave la silice ; le résidu des eaux de lavage évaporées dans un creuset de platine est calciné.

On pèse le mélange d'alumine et d'oxyde de fer.

Si la silice contient du peroxyde de manganèse, on la lave avec de l'acide sulfurique étendu en y ajoutant un cristal d'acide oxalique.

L'acide oxalique décompose le bioxyde de manganèse et le transforme en protoxyde qui se dissout dans l'acide sulfurique ; on lave le sulfate de manganèse, on évapore l'acide sulfurique dans un creuset de platine, on calcine à 300 ou 400 degrés et l'on pèse le sulfate de manganèse ; la silice est restée pure après tous ces traitements et ces lavages, tant dans la capsule que sur le filtre qui sert aux décantations.

Toutes les décantations ont dû être faites sur le même filtre.

On remet le filtre sur la silice dans la capsule, on sèche le tout ensemble doucement sur le bain de sable, et l'on calcine très-modérément le filtre, qui doit brûler facilement, et la silice, qui doit devenir blanche.

Alors on porte la capsule et son couvercle sur la balance, et l'on pèse rapidement; tant que la capsule se refroidit, le poids qu'il faut mettre sur la balance du côté de la silice pour effectuer l'équilibre, diminue de plus en plus par suite du refroidissement de l'air environnant; d'un autre côté, à mesure que ce refroidissement a lieu, la silice absorbe l'humidité au point que son poids en soit altéré et augmente à vue d'œil.

On mêt donc la capsule chaude sur la balance, on retire des poids du côté de la silice jusqu'à ce que l'augmentation de poids de la silice cesse d'être rapide; il y a un moment d'arrêt pendant lequel la balance reste en repos; on note le poids à ce moment; on a le poids de la silice.

Au point où nous en sommes de l'analyse, on a pesé 1° la silice, 2° le mélange d'alumine et de fer contenant un peu de manganèse. Pour en avoir fini avec cette partie de l'analyse, il faut : 1° vérifier la pureté de la silice, 2° séparer le fer et les traces de manganèse de l'alumine.

Pour vérifier la pureté de la silice, on la dissout dans l'acide fluorhydrique très-étendu; si elle est bien pure, elle ne doit laisser aucun résidu sensible, sauf les cendres du papier. On évapore avec un peu d'acide sulfurique; le résidu doit être nul.

96. — **Séparation du fer et de l'alumine.** — Après avoir pesé le creuset qui contient le mélange calciné de fer et d'alumine, on extrait avec précaution la matière du creuset; le mélange est introduit dans une petite nacelle de platine, tarée préalablement dans un tube bouché avec du liège; cette nacelle est chauffée au rouge, puis pesée de nouveau avec son étui. Introduisons maintenant la

nacelle dans un tube de platine ou de porcelaine PP (fig. 14) au moyen d'un petit chariot en platine qui conduit la nacelle jusqu'à la partie du tube que l'on doit chauffer.

Fig. 14.

Appareil pour la séparation du fer et de l'alumine.

On porte le tube au rouge après avoir fait passer un courant d'hydrogène; quand le fer est réduit, on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'acide chlorhydrique gazeux ⁽¹⁾ que l'on maintient pendant une heure ou deux.

⁽¹⁾ Pour obtenir l'acide chlorhydrique gazeux, on introduit dans un grand flacon tubulé H (fig. 14), bouché à l'émeri, du sel marin fondu, puis de l'acide chlorhydrique du commerce en quantité suffisante pour remplir la moitié du flacon; on verse ensuite, par le tube à entonnoir *f*, de l'acide sulfurique concentré; on refroidit le flacon en le plongeant dans l'eau pendant l'addition d'acide sulfurique. Il y a d'abord un dégagement de gaz provenant de l'acide chlorhydrique déplacé; puis le sel marin s'attaque peu à peu et, à partir de ce moment, on obtient un courant très-rapide de HCl, facile à régler par la température de l'eau du vase dans lequel repose le flacon.

On a eu soin de mettre à l'extrémité du tube un petit ballon dans lequel peuvent se rendre les matières volatiles, s'il s'en exhale du tube. Quand le passage du courant d'acide chlorhydrique a été jugé suffisant, ce qui a lieu lorsqu'il ne se produit plus de protochlorure de fer, on supprime le gaz chlorhydrique; on fait passer de nouveau de l'hydrogène pour chasser les vapeurs d'acide, puis on laisse refroidir le tube avant d'en extraire la nacelle. Celle-ci est remise dans son étui et pesée de nouveau, l'augmentation de poids qu'elle a subie donne le poids de l'alumine.

La séparation de l'alumine serait complète si cette dernière était parfaitement pure, ce qui n'arrive pas si l'on n'a pas suffisamment lavé la matière qui provient de la dessiccation des nitrates. Cette matière, qui a été successivement traitée par l'acide nitrique puis par l'acide chlorhydrique, peut contenir de la chaux restée avec l'alumine. La chaux se trouve alors à l'état de chlorure de calcium; pour s'assurer de sa présence, on humecte l'alumine avec une petite quantité d'eau et l'on décante; on lave plusieurs fois l'alumine, on la sèche de nouveau; la nacelle est remise dans son étui et pesée: il ne doit pas y avoir de changement de poids et une goutte d'oxalate d'ammoniaque ne doit pas donner de précipité dans l'eau de lavage si l'alumine est pure.

Dans le cas d'un précipité, on a en même temps une diminution du poids de l'alumine; on lave l'alumine, on la sèche et on la pèse. On prend pour poids définitif de l'alumine le dernier poids obtenu; la différence avec l'ancien, divisée par 2, donne le poids de la chaux ($\text{CaO} = 28$ $\text{CaCl} = 56$). Pour vérifier ce poids, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque toute la chaux contenue dans les eaux de lavage; on calcine et on pèse, ce qui donne directement le poids de la chaux.

Pour connaître, par différence, la quantité de fer et de

manganèse qui existe dans la matière en même temps que l'alumine, on retranche de la quantité totale soumise à l'analyse : 1° le poids d'alumine pure, 2° le poids de la chaux ; la différence donne le poids du mélange de fer et de manganèse.

97. — Séparation du fer et du manganèse. — Si la matière ne contient pas de manganèse, ou s'il n'est pas nécessaire de doser le manganèse séparément, l'analyse des matières insolubles dans le nitrate d'ammoniaque est terminée. Mais si nous voulons séparer le fer et le manganèse, nous emploierons la méthode suivante :

Nous ferons arriver dans le tube de platine (fig. 14) un courant de vapeur d'eau provenant d'une cornue contenant de l'eau distillée et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Cette eau se condensera dans le tube et entraînera avec elle dans le ballon tout le chlorure de fer et de manganèse produit par volatilisation. Le lavage opéré, on placera l'eau condensée dans un petit creuset et l'on ajoutera quelques gouttes d'acide sulfurique. On évapore à sec et on calcine doucement les sulfates jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids, et l'on pèse le mélange de sesquioxyde de fer et de sulfate de manganèse. On verse un peu d'eau sur le sulfate, on décante, on lave sur un filtre, puis on calcine le filtre avec le peroxyde de fer ; enfin, par pesée, on obtient un poids d'oxyde de fer qui, retranché du poids obtenu précédemment, donne celui du sulfate de manganèse. En ajoutant la quantité d'oxyde rouge de manganèse déduit du poids du sulfate, à l'oxyde de fer, on doit arriver exactement au poids sommaire de manganèse et de fer qu'on a calculé par différence au moment où l'on a fait la pesée de l'alumine pure. Cette vérification dispense de la pesée directe du sulfate de manganèse : si cependant on voulait la faire, on évaporerait le liquide résultant du lavage et l'on pèserait le manganèse à l'état de sulfate.

98. — **Vérifications.** — On vérifie les opérations précédentes de la manière suivante :

1° L'alumine doit être incolore ou à peine colorée en gris; elle doit être soluble dans le bisulfate de potasse en grand excès et au rouge sans laisser de résidu ;

2° L'oxyde de fer traité au chalumeau par le carbonate de soude à la flamme d'oxydation ne doit donner aucune coloration verte.

3° Le sulfate de manganèse, traité par le sulfate d'ammoniaque, un peu d'acide nitrique et de l'ammoniaque, ne doit donner aucun précipité sensible.

99. — **Dosage de la chaux.** — Les matières solubles dans le nitrate d'ammoniaque contiennent: 1° chaux, 2° magnésie et quelquefois manganèse, 3° potasse, 4° soude.

La liqueur renferme d'abord une certaine quantité de chaux, celle que l'on a introduite pour l'attaque. On pèse grossièrement une quantité d'oxalate d'ammoniaque pur et cristallisé telle qu'elle précipite entièrement et au delà cette quantité de chaux. Il suffit pour cela de multiplier le poids de la chaux par 2,5 et de mettre ce poids d'oxalate bien pulvérisé dans la liqueur; on agite et on laisse reposer. Quand la liqueur est éclaircie, on ajoute deux ou trois gouttes d'oxalate d'ammoniaque dissous, et s'il y a un précipité, on peut être sûr qu'il y avait de la chaux dans la matière à analyser. On ajoute successivement de l'oxalate d'ammoniaque solide et quelques gouttes d'oxalate dissous, de manière à être sûr d'avoir un excès d'oxalate d'ammoniaque et en employant le plus possible d'oxalate solide, afin de ne pas trop augmenter le volume de la liqueur. On laisse reposer pendant huit ou dix heures à froid, puis on décante sur un filtre; on met tout l'oxalate de chaux sur le filtre en le lavant peu à peu par décantation avec de l'eau tiède. Le précipité est ensuite séché, calciné un nombre de fois suffisant, puis pesé; on a ainsi

le poids de la chaux. De ce poids, augmenté de celui qu'on a déjà trouvé, on retranche le poids de la chaux introduite pour l'attaque; on connaît ainsi le poids de la chaux existant dans la substance.

100. — Dosage de la magnésie et du manganèse.

— La liqueur qui reste est évaporée dans une capsule de platine; on obtient une matière sirupeuse très-concentrée contenant du nitrate d'ammoniaque, un peu d'oxalate d'ammoniaque et des nitrates de magnésie, de manganèse, de potasse et de soude. On couvre avec un entonnoir de verre de manière à transformer la capsule en un vase clos, et l'on chauffe le mélange salin. Le nitrate d'ammoniaque se transforme en protoxyde d'azote, l'oxalate se décompose et se volatilise; il reste dans la capsule et un peu sur les parois de l'entonnoir qu'il faut chauffer vers 300 degrés à la lampe à alcool : 1° des nitrates et sous-nitrates de magnésie et de manganèse, 2° du nitrate de potasse, 3° du nitrate de soude.

On ajoute un peu d'eau, une trace d'acide tartrique pur, on évapore à sec, et il se dégage des vapeurs d'acide nitrique. L'intérieur de la capsule se remplit de beaux cristaux d'acide oxalique volatilisé; on chauffe au rouge naissant en couvrant la capsule pour que les vapeurs d'oxyde de carbone ne soient pas brûlées dans l'intérieur. Dans cette opération, l'acide oxalique a chassé l'acide nitrique et a transformé les nitrates en oxalates; ceux-ci, au rouge, se sont transformés en carbonates, et si par hasard des nitrates avaient échappé à la réduction, les vapeurs d'oxyde de carbone et l'acide tartrique en auraient fait justice, de sorte qu'il ne reste plus que des carbonates.

On reprend par l'eau; dans la capsule restent la magnésie et le manganèse, les carbonates alcalins se sont dissous. On décante sur un très-petit filtre, parce qu'il ne faut pas laver beaucoup le carbonate de magnésie : il est

notablement soluble, surtout dans l'eau froide; il faudra chaque fois faire bouillir l'eau de lavage.

On calcine au rouge le mélange de carbonate de magnésie et de manganèse, qui se transforme en magnésie et en oxyde rouge. On pèse le mélange de magnésie et d'oxyde dans la capsule même où l'on a fait l'évaporation; on traite alors par le nitrate d'ammoniaque en dissolution concentrée et bouillante et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs ammoniacales. On décante et on lave la matière insoluble, s'il en existe, et qui doit être colorée en brun; on porte la capsule au rouge et l'on pèse. La différence entre ces deux pesées donne la magnésie, et ce qui reste dans la capsule fournit le poids du manganèse. On met de côté la liqueur ammoniacale contenant la magnésie, pour l'essayer, comme nous le dirons plus loin.

101. — Dosage de la potasse et de la soude. — Les carbonates solubles de soude et de potasse sont traités par l'acide chlorhydrique dans un verre à expérience recouvert d'un entonnoir. Ce verre est mis dans un endroit chaud pendant quelques heures, pour que tout dégagement d'acide carbonique cesse dans la liqueur; on lave l'entonnoir, on évapore le liquide contenu dans le verre et les eaux du lavage dans un creuset de platine: l'eau et l'excès d'acide chlorhydrique se dégagent; on obtient un mélange de chlorures de potassium et de sodium qui cristallise toujours en cubes lorsque le chlorure de sodium prédomine. Quelquefois ces chlorures ont une légère teinte rougeâtre; cela tient à ce qu'on a laissé un peu de nitrate dans les carbonates; il suffit, pour éviter toute erreur, de chauffer les chlorures à une température suffisante pour décomposer le chlorure de platine formé, les chlorures deviennent noirs par la présence du platine; mais ce métal appartenant aux vases, le poids des chlorures de potassium et de sodium n'est pas altéré.

Les chlorures alcalins étant pesés, on met de l'eau en petite quantité et l'on ajoute du chlorure de platine, s'il y a de la potasse. On évapore le mélange de chlorure de platine et de sels alcalins jusqu'à consistance sirupeuse et l'on reprend par de l'alcool pur. Le résidu est du chlorure double de platine et de potassium et du chlorure de sodium. On dessèche et on calcine pour réduire le platine. On enlève par l'eau les chlorures de potassium et de sodium, on calcine de nouveau et l'on pèse. La matière qui demeure dans le creuset est le platine provenant du chlorure double. Du poids obtenu, on déduit celui du chlorure de potassium qu'il renferme ; en retranchant du poids des chlorures alcalins le poids du chlorure de potassium, on a le poids du chlorure de sodium. Ayant ces poids, il est facile d'en déduire ceux de la potasse et de la soude.

102. — **Vérifications.** — Il reste à faire les vérifications suivantes :

1° La chaux qui a été chauffée jusqu'à cessation de perte de poids doit être soluble dans le nitrate d'ammoniaque sans autre résidu que les cendres du filtre ;

2° En versant de l'ammoniaque et du phosphate de soude dans la solution ammoniacale de magnésie, on doit avoir un précipité suffisamment abondant de phosphate ammoniaco-magnésien ;

3° Le manganèse se vérifie comme nous l'avons dit plus haut.

Les chlorures de sodium et de potassium évaporés, calcinés doucement et traités par un mélange d'alcool et d'éther, ne doivent céder à ce mélange aucune substance capable de colorer la flamme en rouge, ce qui indiquerait la présence de la lithine.

Les matières attaquables par les acides se traitent directement comme les matières que l'on a rendues attaquables par la chaux ; mais il est une précaution qu'il faut toujours

prendre, c'est de faire en sorte que la silice se sépare en masse gélatineuse. Dans le cas où il n'en est pas ainsi, il faut la calciner avec de la chaux pour la rendre attaquable. Ainsi, une condition pour que l'attaque soit complète, c'est que la substance soit susceptible d'être dissoute dans les acides avec production de silice gélatineuse.

NOTA. — Le verre résultant de l'attaque du minéral par la chaux doit avoir pour poids la somme des poids de la matière employée et de la chaux ajoutée. — La différence doit être d'un milligramme ou deux milligrammes au plus : elle est le plus souvent nulle.

XIII. — FOURS A HAUTES TEMPÉRATURES.

103. — **Four Schloësing à gaz et à air.** — L'attaque des silicates par la chaux, la réduction de l'oxalate et toutes les opérations analytiques qui nécessitent l'application d'une haute température se font également bien à l'aide de l'un des systèmes que je vais décrire (*).

Vers 1866, Th. Schloësing eut l'idée de mélanger l'air et le gaz dans le brûleur même, et avant leur combustion, constituant ainsi un bec Bunsen à haute pression, mais dans lequel le moteur d'entraînement est l'air au lieu d'être le gaz d'éclairage. Ce mélange complet et intime, incombustible s'il n'est maintenu en présence d'un corps lumineux, est projeté sur un creuset enveloppé d'une paroi circulaire aussi réfractaire et aussi épaisse que possible.

La température de ce chalumeau est telle que l'on peut

(*) J'emprunte à l'intéressante notice de V. Wiesnegg, sur les appareils de chauffage, la description du four Schloësing et celle du fourneau construit dans mon laboratoire, en 1872, par A. Leclerc et Forquignon.

fondre en quelques minutes une centaine de grammes de fer très-doux; la flamme projetée dans un petit four en chaux à double paroi, permet, sinon la coulée, en raison de sa petite quantité, du moins la liquéfaction complète de 200 à 300 grammes de platine.

Le soufflet employé par Th. Schlösing manquant de régularité par suite de la grande quantité d'air qu'il doit fournir, il l'a accompagné d'un gazomètre à cloche de

Fig. 15.

Chalumeau de Schlösing.

150 à 200 litres de capacité, chargé de façon à régulariser l'air sous une pression de 80 centimètres d'eau environ.

Le prix de l'appareil et aussi le peu de facilité de déplacement qu'il offre, ont conduit V. Wiesnegg, quelques mois plus tard, à substituer au soufflet une pompe foulante (fig. 15) à mouvement rotatif et à simple effet, mon-

tée sur un bâti de petites dimensions : l'air comprimé sous une pression de 70 centimètres de mercure, est envoyé dans un réservoir *sec* ou *tambour* d'une cinquantaine de litres, c'est-à-dire d'une contenance de 30 fois environ la capacité du corps de pompe. La pression de l'air ainsi régularisée par le passage du gaz à travers ce *matelas élastique*, est injecté par un très-petit bec, au centre de l'extrémité restée libre du chalumeau de Schloësing; le bec aspirateur, sorte de giffard à air, est disposé de telle sorte que le premier vide produit s'exerce sur la tubulure amenant le gaz, le reste de l'air, dans la proportion de 8 à 9 dixièmes, est pris dans l'atmosphère. Cette disposition a permis à Wiesnegg d'établir l'appareil à un prix moins élevé, mais surtout sous un volume moindre que lorsqu'il est accompagné du soufflet et de son régulateur hydraulique. L'appareil se dispose à peu près comme l'indique la figure 15, de façon que le sommet du creuset muni de son couvercle affleure le sommet du four avant l'apposition du dôme; on couvre généralement le creuset avec une plaque mince de terre réfractaire dite plaque *d'émailleur*, et on soude ensemble le creuset et ce couvercle improvisé, avec de la terre de même qualité, pulvérisée et mêlée d'un peu d'argile. L'allumage s'effectue ainsi : le chalumeau étant élevé d'une quinzaine de centimètres au-dessus du dôme du four, pendant que l'aide commence à comprimer l'air avec la pompe, l'opérateur bouche d'une main les prises d'air atmosphérique, placées à l'une des extrémités du brûleur, et de l'autre enflamme le gaz; il abaisse ensuite lentement la *pince* qui le supporte en découvrant graduellement les prises d'air, jusqu'à ce que le bec du chalumeau soit complètement enfoncé dans le dôme du four; le réglage du gaz s'effectue proportionnellement à la pression de l'air, pression qu'il est inutile d'élever à plus de 70 centimètres de mercure.

Th. Schlœsing indique le moyen facile et sûr de déterminer la quantité de gaz nécessaire à l'obtention du maximum de la température, en plaçant sur la *sole* de brique qui sert de base au four, un morceau de cuivre, et en réglant l'émission du gaz par le robinet *local* de façon que la flamme soit réductrice dans le four y compris son épaisseur inférieure, et oxydante au dehors; le morceau de cuivre, enfoncé de quelques millimètres sous le four trahit très-nettement par ses diverses nuances la composition des produits de la combustion. S'il devient brillant au-dehors du four, il est bon de diminuer un peu le gaz; s'il est noir au-dessous du four, il faut au contraire en ajouter ou diminuer la pression de l'air. La vitesse du mélange est telle qu'un fragment d'allumette introduit par l'une des prises d'air du chalumeau peut traverser jusqu'à trois fois le brûleur et le four chauffé à blanc sans être seulement carbonisé; la limaille de fer aspirée par les mêmes orifices brûle avec le plus vif éclat à la sortie du four. Cet appareil et le suivant conviennent très-bien pour l'attaque des silicates par la chaux.

104. — **Four Leclerc et Forquignon.** — En 1872, A. Leclerc et Forquignon ont réalisé, dans le laboratoire de la Station de l'Est, un petit appareil destiné à produire en l'espace de cinq à six minutes une température de 1,600 à 1,800° autour d'un creuset de biscuit ou de platine de 7 à 8 centimètres cubes, en surmontant le tube à prise d'air de Schlœsing du four à double paroi de Goor (fig. 16).

La combinaison de ces deux appareils, réduits à leur plus simple expression, a ceci de remarquable que leur construction est des plus simples et que les très-petites proportions de l'ensemble permettent l'emploi du chalumeau de laboratoire comme moteur d'entraînement des gaz, ainsi que du plus petit soufflet d'émailleur comme

compresseur et régulateur d'air. La rapidité d'élévation de la température permet la fusion de plusieurs grammes de cuivre ou de fonte de fer, avant même que la paroi extérieure soit sensiblement échauffée.

Après avoir retiré le *capuchon* ordinaire du chalumeau de laboratoire, on lui substitue le tube à prise d'air, de

Fig 16.

Four Leclerc et Forquignon.

forme cintrée, qui oblige à disposer le chalumeau horizontalement sous le four posé sur un cercle de support métallique quelconque : fermant la prise d'air atmosphérique de ce bec cintré, on souffle légèrement avant et pendant l'allumage et on expose lentement le creuset de

biscuit au-dessus de la flamme un peu fuligineuse, en le descendant jusqu'à son triangle de platine. Puis, soufflant un peu plus énergiquement, on ouvre progressivement la prise d'air, en proportionnant l'émission du gaz de façon que la flamme reste sous le creuset ; le dôme se place enfin sur la base du four. Le réglage du gaz doit être tel que l'on voie à peine sortir l'extrémité de la flamme à travers les ouvertures inférieures de ce dôme ; la combustion étant d'ailleurs celle de l'appareil type de Th. Schlœsing, le réglage mécanique par le frottement de la flamme sur le cuivre peut être appliqué ici la première fois que l'on emploie ce petit instrument.

Pour l'obtention de températures supérieures à celle de la liquéfaction du cuivre ou de l'or, il est prudent de substituer au triangle de platine trois cales de magnésie, ou, mieux encore, trois bouts de tube de terre de pipe, enfoncés par l'extérieur du four central et maintenus en place par le cylindre métallique qui enveloppe le four.

CHAPITRE II

ANALYSE DES SOLS, DES AMENDEMENTS ET DES EAUX

Prise des échantillons. — Analyse mécanique du sol. — Analyse physico-chimique du sol. — Analyse chimique du sol. — Analyse des argiles et de la partie du sol insoluble dans les acides. — Analyse des carbonates ou pierres calcaires. — Analyse complète d'un calcaire. — Analyse de la chaux destinée au chaulage. — Analyse des écumes ou boues de défécation. — Analyse d'une marne. — Analyse du plâtre. — Recherche des principes nuisibles à la fertilité du sol. — Analyse des eaux. — Examen sommaire. — Analyse complète. — Détermination du titre hydrotimétrique

I. — PRISE DES ÉCHANTILLONS.

105. — **Importance de l'analyse des sols.** — Aussi longtemps qu'on a regardé le sol comme un simple support de la plante, l'examen chimique de la terre arable a été fort négligé, les propriétés physiques étant seules considérées comme exerçant sur la végétation une influence décisive. Aujourd'hui il ne viendrait à l'esprit d'aucun agronome de nier le rôle, prépondérant dans certains cas, manifeste dans tous, de la nature chimique du sol sur la production des végétaux, et partant, sur les récoltes.

Sans nul doute, les propriétés physiques jouent un rôle considérable dans le développement des plantes, mais leur examen seul ne saurait nous donner une connais-

sance suffisante d'une terre et de ses rapports avec les récoltes qu'on lui demande.

Bien que l'analyse de la terre soit impuissante à résoudre tous les problèmes culturaux, il n'en est pas moins certain qu'exécutée dans des conditions déterminées, elle jette une vive lumière sur des questions qui, sans elle, demeureraient tout à fait obscures. C'est ainsi que l'analyse d'une terre peut nous renseigner très-utilement sur les points suivants :

1° Quantités relatives des principes assimilables et composition de la réserve du sol;

2° Détermination des éléments nutritifs manquant dans le sol; nature des aliments à introduire (engrais et amendements);

3° Causes prochaines de la stérilité des terres arables : d'une façon absolue; relativement à telle ou telle récolte.

106. — **Des méthodes à employer.** — Le chimiste que l'on consulte sur la nature d'une terre arable doit procéder à trois sortes de déterminations dont l'ensemble fournit, sur la valeur agricole de cette terre, des données suffisantes pour guider le cultivateur, savoir :

1° Analyse mécanique du sol;

2° Analyse physico-chimique;

3° Analyse chimique de la terre fine.

L'étude du pouvoir absorbant, celle des propriétés physiques, faculté d'imbibition, évaporation, etc., complètent très-heureusement l'examen d'un sol, mais elles entraînent d'assez grandes difficultés, et l'exposé des méthodes qu'elles comportent me ferait sortir du cadre que je me suis tracé.

107. — **De la prise des échantillons.** — Comme pour toutes les analyses du ressort des applications de la chimie à l'agriculture, l'un des points les plus importants consiste dans la prise de l'échantillon. Je commencerai donc par indiquer comment il faut opérer pour prélever

les échantillons destinés au laboratoire. Voici, à ce sujet, l'instruction publiée par la Station agronomique de l'Est, que je crois devoir reproduire textuellement :

1° Prise des échantillons.

Il y a deux cas à considérer pour un même champ : 1° cas d'un sol homogène; 2° cas d'un sol variable dans son aspect et dans sa composition.

1° Si le sol présente, en ce qui concerne sa constitution géologique, sa fertilité ou son aspect physique, des parties très-différentes, il sera bon, dans le cas d'une étude complète à faire, de prélever, dans chacune de ces différentes parties des échantillons spéciaux. Cette prise d'essai se fera avec toutes les précautions indiquées plus loin.

2° Si le sol est homogène, s'il appartient dans toute l'étendue du champ à la même formation géologique, il suffira de prélever un échantillon *moyen* en observant exactement les indications qui vont suivre.

On commence par diviser le champ par des diagonales, ou par des lignes transversales dont la direction ne saurait être précisée à l'avance, mais que l'inspection de la forme et la configuration extérieure du champ indiquent suffisamment.— Dans les conditions ordinaires d'homogénéité (sols franchement calcaires, granitiques, argileux, siliceux), il suffit de déterminer une quinzaine de points (par hectare) où devront être prélevés les échantillons de terre.

Ces points une fois déterminés, on nettoie la surface du sol à l'aide d'une pelle, de manière à éloigner du lieu où l'on prélèvera la terre, les détritiques qui la couvrent accidentellement, tels que feuilles sèches, fragments de bois, corps étrangers, débris de vaisselle, fer-blanc, etc., etc. La place étant bien propre, sur une surface de 0^m,50 à 0^m,60 de côté, on pratique à la bêche un trou à parois aussi verticales que possible, en rejetant au dehors la terre qu'on extrait de cette petite fosse. La longueur du trou doit être d'environ 0^m,40; sa largeur est déterminée par celle de l'instrument qu'on emploie; quant à sa profondeur, elle varie avec

celle des labours en usage dans le pays ; la couche de terre arable est, en effet, celle qui constitue le sol proprement dit, et ne doit pas être mélangée dans l'échantillonnage avec la terre du sous-sol. Lorsque la fosse est complètement nettoyée, on enlève, par tranches verticales, à la bêche, des couches parallèles, en pratiquant un nombre suffisant de sections perpendiculaires pour extraire environ 4 à 5 kilogrammes de terre. Au sortir de la fosse, la terre est déposée sur une petite bâche en toile dont s'est muni l'opérateur.

On répète ce prélèvement d'échantillons sur autant de points du champ qu'il est nécessaire pour obtenir une représentation aussi exacte que possible de la composition moyenne du champ. On réunit ensuite, sur une bâche de plus grande dimension, tous les échantillons de terre, on les mélange aussi intimement que possible avec la bêche et l'on prélève sur la masse deux échantillons moyens, chacun du poids de 4 à 5 kilogrammes environ. L'un d'eux est renfermé immédiatement dans des flacons ou dans des vases en terre qu'on bouche avec de bons bouchons et qu'on étiquette soigneusement. L'autre est desséché au soleil ou sur la sole d'un four ; lorsque la dessiccation est suffisante, la terre du deuxième lot est également mise en flacons. Durant le mélange des divers échantillons sur la bâche, on a écarté les pierres et les cailloux qui dépassent le volume d'une noix, en notant approximativement leur nombre, relativement à un poids donné de terre, leur grosseur et leur nature géologique et chimique (calcaire, siliceux, etc.).

On procède ensuite, exactement de la même manière et avec les mêmes précautions, à la prise d'échantillons du sous-sol, en utilisant les petites fosses faites en vue du prélèvement du sol. — La nature, l'aspect et la disposition des couches indiquent à quelle profondeur il faut prélever le sous-sol ; en général, une profondeur égale à celle du sol cultivé suffit. Si la couche arable a 0^m,15 de profondeur, on prélèvera le sous-sol sur la même profondeur. La profondeur à laquelle pénètrent les racines des plantes récoltées dans le terrain fournit aussi une indication précieuse.

Quand il s'agit de sols forestiers, le sous-sol doit être recueilli entre 0^m,40 et 0^m,50 au-dessous du niveau du sol. Un peu de coup d'œil et d'habitude renseignent d'ailleurs très-vite à ce sujet.

2° Examen des conditions générales du sol; renseignements généraux à recueillir sur place.

I. — Indication de la nature géologique du sol. Fossiles et roches caractéristiques.

II. — Nature des couches profondes (de 1^m,50 à 2 mètres au-dessous de la surface). Ce renseignement peut être fourni, soit par l'examen d'une tranchée existant, soit par une fouille spéciale. Une coupe transversale et longitudinale du terrain, jointe à l'échantillon, est très-utile.

III. — Altitude moyenne du champ.

IV. — Orientation du champ. Sens des planches rapporté à la ligne nord-sud.

V. — Pentes naturelles du sol, avec leur orientation.

VI. — Indiquer si le champ est drainé et dans quelles conditions, dans le cas de l'affirmative (drains, fagots, pierres, etc.).

VII. — Indiquer si le sol est irrigué et s'il peut l'être.

VIII. — Faire connaître la nature des eaux du pays (calcaire, siliceuse, sulfatée).

IX. — Indiquer la profondeur moyenne des labours.

X. — Indiquer la nature physique apparente du sol. (Cailloux. — Pierres. — Terrain humide, sec, noir, blanc, etc.)

XI. — Si c'est possible, faire connaître la hauteur du plan d'eau, c'est-à-dire la profondeur à laquelle on rencontre la nappe d'eau, à son niveau moyen annuel.

XII. — Données météorologiques. — Nombre de jours de pluie par an; hauteur moyenne annuelle d'eau tombée. Températures moyenne, maxima, minima. — Fréquence des orages. — Sens des courants de vent. — Le pays est-il abrité ou non?

XIII. — Nature et quantité des fumures reçues par le champ pendant la période de la rotation.

XIV. — Nature de l'assolement. — Nature des récoltes; leur succession. — Rendements moyens annuels.

Tous les autres renseignements statistiques ou descriptifs qui pourront être recueillis sont utiles à consigner, tels que: espèces végétales dominantes, plantes caractéristiques, présence de minerais de fer, affleurement de marnes. — Distance d'un chemin de fer. — Voies de communication, etc., etc.

II. — ANALYSE MÉCANIQUE DU SOL.

108. — **Préparation de la terre.** — Nous avons vu précédemment qu'il faut prélever sur place, pour chaque analyse, deux échantillons de sol dont l'un, renfermé immédiatement dans un vase étanche, sera expédié tel quel, l'autre étant préalablement séché à l'air libre, ou mieux sur la sole tiède d'un four. Ce prélèvement d'un double échantillon a pour objet de livrer au chimiste le sol tel qu'il est au moment de la prise d'essai dans le champ, c'est-à-dire avec sa teneur en eau, et de lui fournir en même temps une terre (échantillon desséché) dépourvue des moisissures, champignons et autres parasites qui pourraient se développer dans l'échantillon humide s'il était trop longtemps abandonné à lui-même. Avant d'effectuer aucune détermination sur le sol envoyé au laboratoire, on prélève, dans le flacon de terre non desséchée, un échantillon de 100 à 150 grammes qui servira à déterminer le taux pour cent d'humidité du sol naturel, par dessiccation dans l'étuve chauffée à 150°.

Le reste du contenu du flacon sera versé sur une table et l'on procédera aux opérations suivantes : On commence par émietter la terre à la main, opération qui s'exécute facilement lorsque le sol possède un degré particulier d'humidité que l'expérience indique bientôt à l'opérateur. Si la terre est trop humide, elle se prend en mottes ; si elle est trop sèche, elle constitue des masses plus ou moins dures, difficiles à rompre sous les doigts. La dessiccation à l'air libre dans le premier cas, l'addition d'une petite quantité d'eau à l'aide de la pissette dans le second, amènent bientôt la terre à l'état particulier d'humidité qui rend facile l'émiettement dont je viens de parler. Lorsque le sol est ainsi divisé à la main, on l'abandonne à

l'air libre, en le remuant de temps en temps, et lorsqu'il a perdu la plus grande partie de son eau hygrométrique on procède à la détermination suivante :

109. — **Détermination du poids du litre.** — Il est toujours très-utile de constater la densité apparente du sol qu'on analyse, c'est-à-dire le poids d'un litre de cette terre légèrement tassée. Pour cela, dans un vase cubique en métal, d'un décimètre de côté (dimension intérieure), on verse la terre séchée à l'air, on la tasse légèrement en frappant la paroi inférieure du vase sur la table, et l'on porte le vase, ainsi rempli jusqu'à ses bords, sur une balance Roberval. On lui fait équilibre avec une tare placée sur l'autre plateau, puis on vide le vase et l'on rétablit l'équilibre avec des poids marqués. L'on a ainsi le poids spécifique apparent du sol; ce poids varie dans des limites assez larges (550 à 1,600 grammes) avec la nature géologique et chimique du sol. Il sert à déterminer le poids de la couche dans laquelle les végétaux vont puiser leur alimentation. Supposons qu'un sol pèse 1,200 grammes par litre, que la couche cultivée ait 20 centimètres d'épaisseur, le volume de la couche arable étant, par hectare, égal à $10,000 \text{ mètres} \times 0^{\text{m}},20 = 2,000 \text{ mètres cubes}$, le poids de la couche cultivée sera $1,200 \text{ kilogrammes} \times 2,000 = 2,400,000 \text{ kilogrammes}$, soit 2,400 tonnes métriques. Lorsqu'on connaîtra la teneur centésimale de ce sol en potasse, acide phosphorique, etc., rien ne sera plus facile que d'établir le poids, par hectare, de chacun de ces éléments qui est contenu dans la couche arable.

110. — **Séparation des éléments du sol par ordre de grosseur.** — Toutes choses égales d'ailleurs, un sol est d'autant plus fécond que les éléments nutritifs qu'il renferme (KO , CaO , Az , PhO^5) s'y trouvent à un état de dissémination physique plus considérable. Il importe donc de déterminer avec exactitude les proportions rela-

tives de cailloux, fragments de roches, terre de grains de finesse diverses, que renferment les sols soumis à l'analyse. Voici comment l'on procède à ces évaluations.

On pèse un kilogramme de terre séchée à l'air, puis, à l'aide de tamis de diverses grosseurs, on sépare la terre en quatre lots :

1° Terre passant au travers du tamis n° 1, terre fine (1);

2° Terre passant au tamis n° 2, terre moyenne;

3° Terre passant au tamis n° 3, petits cailloux;

4° Fragments restant sur le tamis n° 3, cailloux;

C'est toujours la terre n° 1 qui est employée pour l'analyse chimique du sol.

On note avec soin les poids de chacun de ces quatre lots; les chiffres ainsi obtenus fournissent déjà des indications précieuses sur l'état physique du sol. Cette séparation étant effectuée, on peut établir rapidement, à l'aide d'un agitateur effilé et plongé dans l'acide nitrique, les quantités respectives de cailloux siliceux ou calcaires dont le lot n° 4 est formé. Pour cela, il suffit de toucher rapidement les cailloux avec l'agitateur, de séparer ceux qui font effervescence de ceux que n'attaque pas l'acide, et de prendre le poids des deux lots ainsi formés. La même opération pratiquée sur le lot n° 3 fournirait l'indication du taux pour cent de cailloux calcaires qu'il renferme; mais à raison du petit volume de chacun des fragments qui composent ce lot, cette manière de procéder serait trop longue. On arrive rapidement au même but en pesant

(1) Les tamis dont je me sers présentent les écartements suivants entre leurs mailles :

Tamis n° 1. — 0^m,001;

Tamis n° 2. — 0 ,003;

Tamis n° 3. — 0 ,005.

Tout ce qui reste sur le tamis n° 3 est considéré comme cailloux.

50 grammes de terre du lot n° 3, en les attaquant par l'eau acidulée jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique, décantant, lavant et desséchant le résidu, dont on prend le poids. On a, par différence, le taux pour cent de cailloux calcaires.

III. — ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DU SOL.

111. — **Imperfections des méthodes en usage.**

— L'analyse physico-chimique d'un sol constitue l'une des déterminations les plus importantes sous le rapport des indications à fournir à l'agriculteur sur la nature de ses terres. On a proposé jusqu'ici beaucoup de procédés pour effectuer cette analyse : un seul, celui que je vais décrire, fournit des indications exactes. Toutes les méthodes employées jusqu'à présent donnent des résultats erronés. En effet, aucune d'elles ne permet la séparation du sable fin d'avec l'argile, la lévigation, base de tous les procédés anciens, faisant considérer comme argile un poids variable, mais toujours assez élevé, de sable siliceux ou de calcaire très-fins.

L'analyse physico-chimique exécutée avec soin par l'excellente méthode de Th. Schloësing fournit des renseignements précieux sur la constitution d'un sol ; elle a sur toutes les méthodes dites *mécaniques* proposées jusqu'ici, l'énorme avantage de faire connaître la teneur exacte d'une terre en argile et en sable. Le sable très-fin, que ses propriétés physiques rapprochent beaucoup de l'argile, tandis que ses caractères chimiques l'en distinguent si complètement, n'est plus ici, comme dans toutes les analyses mécaniques, confondu avec l'argile ; cela explique les résultats si différents auxquels on arrive en soumettant un sol quelconque aux deux procédés d'analyse. Th. Schloësing n'a

pas rencontré jusqu'ici de sol arable, si argileux qu'il paraisse, contenant plus de 25 à 30 p. 100 de son poids d'argile. Il a constaté, en outre, et je l'ai maintes fois reconnu après lui, que 5 à 10 p. 100 d'argile unie à des matières organiques suffisent pour donner du corps à une terre et en faire une véritable glaise. Les proportions d'argile (40, 50, 60 p. 100) indiquées par les différents auteurs qui ont analysé des sols arables par les méthodes de lévigation, sont absolument controuvées; c'est le sable fin déposé avec l'argile qui a induit les analystes en erreur. On trouve fréquemment 4, 5, 10 p. 100 d'argile, rarement 15 p. 100, plus rarement encore 20 p. 100 et jamais plus de 30 p. 100 dans les sols fertiles ou livrés à la culture.

112. — **Méthode de Th. Schloësing.** — Cette méthode a pour but de doser directement et par pesées :

1° Le sable insoluble dans les acides ;

2° L'argile ;

3° La matière noire (humus) ;

4° Par différence, le calcaire.

113. — **Précaution importante.** — On doit avoir recours, pour toutes les opérations que nous allons décrire, *uniquement* à de l'eau distillée. Les plus légères traces de sels calcaires, magnésiens ou alcalins, dans l'eau employée à la lévigation, coagulent l'argile et la précipitent avec le sable fin. C'est là la principale cause d'erreur des procédés anciens.

114. — **Dosage de l'eau.** — On pèse 5 grammes ou mieux 10 grammes de terre fine (tamis de 1 millimètre) préalablement séchée à l'air; on les place dans une capsule de porcelaine ou de platine et on met cette capsule à l'étuve à huile ou sur le bain de sable maintenus à la température de 150 degrés. On s'assure, par deux pesées consécutives qui ne doivent plus indiquer de variations dans le poids de la terre, que toute l'eau a été chassée.

On note la perte de poids, qui indique le taux pour cent d'humidité.

115. — **Dosage du calcaire et du sable.** — On pèse un second lot de 10 grammes de terre fine (non desséchée à l'étuve), et, dans une capsule de porcelaine, on en fait une pâte ferme, par additions successives, avec la pissette, de petites quantités d'eau distillée. Ensuite, on ajoute peu à peu de l'eau, et on délaie la pâte par frottement doux de l'index contre les parois de la capsule; le délayage mécanique doit être exécuté avec d'autant plus de soin que la terre à analyser est plus pauvre en calcaire; en effet, si le sol contient, en mélange avec l'argile, une assez grande proportion de chaux, l'action de l'acide qu'on ajoutera, comme nous le verrons tout à l'heure, rendra la désagrégation complète et suppléera très-bien à ce que le délayage mécanique aurait pu présenter d'imparfait. On décante, au fur et à mesure, le liquide chargé de matière en suspension, et l'on recommence avec de nouvelle eau distillée jusqu'à ce que la pâte soit entièrement délayée. Il faut, autant que possible, éviter d'employer de trop grandes quantités d'eau; la masse entière provenant de cette première partie de l'opération ne doit pas excéder un cinquième à un quart de litre. Tout le liquide étant réuni dans un vase à précipité d'environ un quart de litre, on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le calcaire soit entièrement décomposé. S'il s'agit d'un sol moyennement calcaire, l'opération se fait à froid; si l'on a, au contraire, affaire à un sol fortement crayeux, tels que ceux de Champagne, il est bon de chauffer légèrement au bain de sable et d'attendre que tout dégagement d'acide carbonique ait cessé avant de faire une nouvelle addition d'acide. Dans tous les cas, la liqueur doit rester sensiblement acide à la fin de l'opération, après plusieurs agitations. Le but de ce traite-

ment par l'acide est de détruire la combinaison de chaux et d'argile et celle de la chaux avec la matière noire. On laisse alors reposer le liquide jusqu'à ce qu'il se soit éclairci; cela demande généralement un quart d'heure ou une demi-heure. On décante le liquide sur un filtre, à la fin on y jette tout le dépôt et on lave complètement à l'eau distillée en prolongeant les lavages jusqu'au moment où la liqueur qui filtre ne contient plus de chaux, ce dont on s'assure à l'aide de quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque. Si le sol contient plus de 4 à 5 p. 100 de calcaire, on peut doser ce dernier par différence. Quand la proportion de calcaire n'atteint pas 5 p. 100, il faut doser la chaux, dans le liquide filtré, par les procédés ordinaires. Revenons au résidu solide déposé sur le filtre; on perce le filtre, puis à l'aide de la pissette on transvase la terre dans le vase d'un quart de litre qui a servi déjà. On ajoute alors un demi-gramme de potasse caustique ou 2 à 3 centimètres cubes d'ammoniaque. On agite à diverses reprises et on laisse l'action se prolonger pendant quatre à cinq heures. L'addition d'alcali a pour but de dissoudre la matière noire associée à l'argile. Au bout de cinq heures, la dissolution est complètement effectuée si l'on n'a pas employé trop d'eau pour détacher la terre du filtre. On achève alors de remplir d'eau distillée le vase à précipité, on agite convenablement et l'on abandonne le tout au repos pendant 24 heures. A ce moment on décante le liquide surnageant avec un siphon dans un vase d'un litre et demi. On remplace le liquide enlevé par de l'eau distillée, on agite et on laisse de nouveau reposer la liqueur pendant 24 heures. On fait ainsi 4, 5 ou 6 lavages avec les mêmes précautions jusqu'à ce que le liquide (après 24 heures de repos) soit à peu près limpide. Par ce traitement, on a réuni dans le vase d'un litre et demi l'argile et la matière noire dissoute par la potasse. Dans le vase d'un quart de litre reste un

mélange de sable de différentes grosseurs, qu'on peut séparer en deux lots (sable fin et sable grossier) par les méthodes de lévigation usitées dans l'analyse mécanique des terres.

Je recommande, de préférence à la lévigation, l'appareil de Wolf (¹), consistant en cinq tamis superposés dont les mailles offrent respectivement les écartements suivants :

1^{mm},0, 0^{mm},5, 0^{mm},25, 0^{mm},1, le 5^e moins de 0^{mm},1.

Un axe vertical portant un système de brosses très-bien disposées, permet de séparer rapidement des lots de chacune des grosseurs indiquées plus haut.

116.—Dosage de l'argile.—Quant au liquide du grand vase, il arrive souvent qu'en présence de l'excès de potasse employée pour dissoudre la matière noire, l'argile s'y dépose spontanément, mais il est préférable d'assurer la coagulation complète de l'argile en dissolvant dans le liquide 5 à 10 grammes de chlorure de potassium, suivant la quantité de terre employée pour l'analyse. La matière noire reste en dissolution et l'argile seule se rassemble au fond du vase. Lorsque la liqueur s'est éclaircie par le repos, on siphonne la majeure partie du liquide plus ou moins coloré et l'on décante le reste sur un filtre ; on rassemble ensuite toute l'argile sur le filtre et on la lave à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide versé sur l'entonnoir refuse de filtrer, ce qui est le signe que l'argile lavée (toute trace de sel ayant été enlevée) a repris ses caractères d'argile colloïdale. Dans cet état, l'argile est collée au papier et l'on peut décanter, sans perte, le liquide clair qui la recouvre dans le filtre. On déploie le filtre et on le ressuie avec précaution, entre des doubles de papier buvard. On peut alors séparer du filtre la presque totalité de l'argile, qu'on

(¹) Construit par Huggersdorf, à Leipzig.

recueille dans une capsule de platine tarée à l'avance ; on place cette capsule dans une étuve à 150° et on pèse ; lorsque le poids est devenu stationnaire on l'inscrit ; c'est le poids de l'argile débarrassée d'eau. Dans le cas où l'on n'aurait pu détacher la totalité de l'argile du filtre, on incinère ce dernier et l'on ajoute le résidu de la calcination à l'argile obtenue plus haut. (Voir, à l'article *Analyse des argiles*, p. 159, les méthodes de séparation de leurs principes constituants.)

117.— **Dosage de la matière noire.** — On reprend le liquide coloré et on l'additionne d'acide acétique jusqu'à réaction franchement acide ; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, et l'on ajoute de l'acétate de plomb jusqu'à ce que la liqueur qui surnage le précipité soit absolument incolore. On laisse reposer, on décante l'excès de liquide, on filtre et on lave le précipité ; on ressuie le filtre, on détache la matière brune ; on le dessèche à l'étuve (à 100°) et on le pèse. Comme cette matière brune contient une certaine quantité de principes minéraux, on l'incinère après l'avoir pesée et l'on déduit du poids primitif le poids des cendres. Nous reviendrons plus loin à l'analyse de la matière noire des sols. p. 148

IV. — ANALYSE CHIMIQUE DU SOL.

118. — **Éléments à doser.** — L'analyse physico-chimique ne suffit pas à faire connaître la composition d'un sol, sa teneur en principes minéraux immédiatement assimilables, la richesse de sa réserve en éléments inorganiques. La détermination de ces divers coefficients de la fertilité exige un certain nombre de dosages spéciaux que je vais successivement aborder. Voici la nomenclature des matières qu'on a coutume, à la Station de l'Est, de doser

dans les sols et dont la détermination donne une idée exacte de la composition d'une terre et partant des substances qu'il importe de lui fournir à titre d'engrais ou d'amendements :

1° Matière noire et sa teneur en principes minéraux, notamment en acide phosphorique ;

2° Acide phosphorique total ; 7° Chlore ;

3° Potasse ; 8° Acide sulfurique ;

4° Chaux ; 9° Acide nitrique ;

5° Magnésie ; 10° Ammoniaque ;

6° Alumine et fer ; 11° Azote total.

Une analyse physico-chimique, complétée par le dosage de la matière noire, de l'acide phosphorique assimilable et en réserve, de la potasse, de la chaux, de la magnésie et de l'azote suffit dans la plupart des cas pour éclairer le cultivateur sur la richesse de sa terre. Les proportions d'azote à l'état d'acide nitrique et d'ammoniaque sont presque toujours très-faibles.

Sous le rapport chimique, la fertilité d'un sol dépend de deux conditions fondamentales : 1° sa richesse en principes nutritifs immédiatement assimilables ; 2° sa richesse en principes nutritifs destinés à devenir assimilables, au bout d'un certain temps seulement, sous l'influence de l'air, du soleil, des eaux, des labours, etc. C'est ce que Liebig a justement appelé la réserve du sol.

Il importe donc de distinguer, autant que le permet l'état actuel de la science analytique, les éléments minéraux immédiatement assimilables, des mêmes éléments existant dans le sol à l'état de réserve, et sur lesquels, par conséquent, le cultivateur ne peut pas actuellement compter pour les récoltes prochaines. L'analyse d'un sol, faite selon les méthodes applicables à la détermination de la composition chimique d'une roche ou de tout autre minéral, c'est-à-dire ne tenant pas compte de l'état d'as-

similabilité des éléments du sol, n'aurait pour le cultivateur qu'un intérêt secondaire; si, au contraire, le chimiste, par une sorte d'analyse immédiate du sol, peut renseigner approximativement l'agriculteur sur les poids d'acide phosphorique, de potasse, de chaux et de magnésie que la terre met actuellement à la disposition des végétaux, il lui rendra un grand service et lui permettra de choisir, au mieux, les engrais et amendements. C'est dans cette voie, notablement différente de celle qu'on a suivie jusqu'ici, que je voudrais guider les jeunes chimistes qui débutent dans l'application de l'analyse aux matières agricoles. Pour arriver à la connaissance de la constitution chimique d'un sol, entendue comme je viens de le dire, et pouvoir indiquer au cultivateur les matières fertilisantes sur lesquelles son choix doit principalement se porter, le chimiste aura donc à effectuer les opérations suivantes :

- 1° Analyse physico-chimique ;
- 2° Dosage de l'acide phosphorique total ;
- 3° Dosage de l'acide phosphorique combiné à la matière noire ;
- 4° Dosage de la chaux ;
- 5° Dosage de la magnésie ;
- 6° Dosage de la potasse ;
- 7° Dosage de l'azote sous ses trois formes.

Je n'ai rien à ajouter à ce que j'ai dit plus haut sur l'analyse physico-chimique, et j'arrive aux dosages destinés à compléter l'examen du sol.

119. — Dosage de l'acide phosphorique total.
— On prend 100 grammes de terre fine, séchée à l'air. On les place dans un matras de verre de Bohême à parois inclinées et l'on y verse, avec précaution et par petites quantités, de l'acide nitrique du commerce. Si la terre est fortement calcaire, il faut l'humecter avec de l'eau distillée avant d'ajouter l'acide, et verser ce dernier par très-

petites portions en attendant, pour introduire de nouvelles quantités d'acide, qu'il n'y ait plus d'effervescence. On ajoute une quantité d'acide nitrique suffisante pour baigner complètement la terre. On laisse le mélange digérer à chaud, au bain de sable, pendant deux heures ; assez longtemps, en tout cas, pour qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses, ce qui indique la destruction complète des matières organiques. Dans le cas d'un sol très-riche en substances organiques, il serait préférable de calciner la terre à basse température avant de l'attaquer par AzO^5 ; mais cette opération peut rendre insoluble dans l'acide une partie des phosphates qui sont, dans le sol naturel, attaquables par l'acide. On décante avec précaution la liqueur devenue limpide par le repos ; on verse un peu d'eau distillée sur le résidu, qu'on jette alors sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que la liqueur qui filtre soit incolore. On réunit les eaux de lavage à la solution azotique et l'on étend d'eau distillée, de manière à obtenir un volume total égal à un litre. On mesure exactement 200 centimètres cubes de la solution azotique qui contient l'acide phosphorique combiné à la chaux, à l'alumine, à l'oxyde de fer et quelquefois aux alcalis. On verse ces 200 centimètres cubes dans une capsule de platine, on concentre sur le bain de sable jusqu'à réduction de la liqueur à un volume de 40 à 50 centimètres cubes environ. On transvase dans un verre de Bohême, à fond plat, le liquide de la capsule qu'on lave à l'eau distillée et l'on réunit l'eau de lavage à la liqueur azotique. Le volume total ne doit pas excéder 70 à 80 centimètres cubes.

Dans cette solution, portée à la température de 70° environ, on verse un grand excès de molybdate d'ammoniaque (voir pages 84 et suiv.), on place le mélange sur le bain de sable et le précipité de phospho-molybdate d'ammo-

niaque ne tarde pas à se rassembler au fond du vase. On décante, sur un filtre, le liquide surnageant, en évitant autant que possible d'y laisser tomber le précipité; on concentre la liqueur filtrée et l'on y ajoute une nouvelle quantité de molybdate d'ammoniaque; il est rare que tout l'acide phosphorique ait été précipité la première fois, bien qu'on ait cru employer un excès de réactif. Il est bon même de s'assurer que le second liquide filtré ne précipite plus par le molybdate. On filtre ces liquides sur le même filtre, on réunit les précipités de phospho-molybdate, on les lave complètement, d'abord avec du molybdate étendu puis avec de l'eau distillée. On s'assure, à la fin des lavages, que tout le molybdate a disparu, en recevant les dernières eaux qui filtrent dans une solution étendue de phosphate de soude. Le phospho-molybdate ainsi bien lavé est dissous dans l'ammoniaque chaude, on étend d'un peu d'eau et l'on jette le liquide sur le filtre qui a servi à toutes les décantations et retenu, par suite, une petite quantité de phospho-molybdate; on lave le filtre avec de l'eau ammoniacale et l'on réunit les eaux de lavage à la solution. On sature par l'acide chlorhydrique. Le volume du liquide ne doit pas excéder 100 à 150 centimètres cubes. Dans le liquide limpide on verse un léger excès de mélange magnésien ⁽¹⁾; on agite et le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien se rassemble rapidement. On filtre, on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'azotate d'argent. On dessèche le filtre et on le calcine dans une capsule de platine tarée à l'avance. Si le charbon du filtre n'est pas complètement brûlé et le résidu parfaitement blanc, on l'humecte avec quelques gouttes d'acide nitrique pur, on chasse l'acide par la chaleur et l'on cal-

(¹) Voir sa préparation page 86.

cine de nouveau à la lampe moyenne. On pèse : l'augmentation de poids donne le poids du phosphate PhO^3, MgO . En multipliant le poids trouvé (correction de tare faite s'il y a lieu) par 0.64, on a le poids de l'acide phosphorique contenu dans 20 grammes de terre. Le quintuple de ce poids indique le taux pour cent d'acide phosphorique du sol analysé.

120. — Dosage de PhO^3 combiné à la matière organique. — La détermination quantitative de l'acide phosphorique engagé en combinaison avec les matières noires du sol exige deux opérations distinctes :

1° Dosage direct du poids des cendres de cette matière noire ;

2° Dosage de l'acide phosphorique dans ces cendres.

a) Préparation de la terre. — On prend 300 grammes environ de terre fine, séchée à l'air. On place cette terre dans un entonnoir d'une capacité de 500 centimètres cubes, au fond duquel on a mis un petit entonnoir rempli de fragments de verre ou de porcelaine. On a soin de tasser modérément la terre, assez pour que le liquide qu'on y versera s'écoule goutte à goutte, pas trop, afin que l'eau puisse s'échapper par la partie inférieure. L'entonnoir ainsi disposé, on verse sur la terre, à l'aide d'une pissette, de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (10 à 25 centimètres cubes par litre, suivant la richesse des sols en calcaire). Si la terre à analyser ne renferme que des traces de carbonate de chaux, l'eau acidulée au $\frac{1}{500}$ suffit. Si, au contraire, il s'agit de sols très-riches en carbonate de chaux, on procède comme je l'indiquerai plus loin. Le liquide qui ne tarde pas à s'écouler de l'entonnoir est toujours très-faiblement coloré par un peu de fer ; il renferme de petites quantités d'alumine, du chlorure de calcium et des traces d'acide phosphorique provenant de l'attaque des phosphates non combinés à la matière noire et dont on

n'a, par conséquent, pas à se préoccuper, l'acide phosphorique total ayant été dosé précédemment. Lorsque l'eau qui a traversé le sol ne renferme plus de chaux, ce dont on s'assure à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque, on lave à diverses reprises avec de l'eau distillée pure pour enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique, et l'on s'arrête quand la liqueur ne précipite plus par l'azotate d'argent. On laisse égoutter la terre, on la sèche ensuite à l'air libre, en l'étendant par couches minces sur du papier buvard ou sur de la porcelaine dégourdie. Lorsque la terre est sèche, on la passe au tamis d'un millimètre et l'on obtient la terre fine qui va servir au dosage de la matière noire et de l'acide phosphorique.

Si le sol à analyser renferme plus de 8 à 10 p. 100 de calcaire, au lieu de le mettre dans un entonnoir pour le traitement par HCl, il est préférable de l'attaquer directement dans un vase à précipité par de l'acide chlorhydrique étendu d'un dixième de son poids d'eau, afin de dissoudre tout le carbonate avant de placer la terre dans l'entonnoir. Lorsque tout le carbonate est transformé en chlorure, on achève le lavage comme dans le cas précédent, puis on sèche la terre. Il va sans dire que si la quantité de calcaire contenue dans un sol dépasse 1 p. 100, il faut en tenir compte pour les calculs ultérieurs relatifs au dosage de la matière noire et de l'acide phosphorique, et rapporter les nombres trouvés à 100 parties de terre non privée de son calcaire, c'est-à-dire telle qu'elle est avant le traitement par l'acide chlorhydrique.

b) Dosage de la matière noire. — On prend 10 grammes de terre fine provenant de l'opération précédente, on la mélange, pour la diviser mécaniquement, à du sable siliceux grossier, préalablement traité par les acides et calciné : on place le mélange dans un petit entonnoir garni, au fond, de fragments de verre ou de porcelaine. On humecte

le tout avec de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau distillée et on laisse digérer pendant quelque temps (trois à quatre heures); l'ammoniaque dissout la matière noire sans attaquer la silice, ce qui arriverait si l'on employait la potasse. On peut retirer ensuite, par déplacement avec de l'eau seule ou additionnée d'ammoniaque, si le sol est riche en humus, la totalité de la matière noire combinée aux substances minérales et notamment avec l'acide phosphorique. On obtient ainsi 20 à 50 centimètres cubes d'un liquide plus ou moins fortement coloré en noir, on l'évapore à siccité dans une capsule de platine tarée et l'on pèse le résidu. On détermine ainsi la richesse du sol en matière noire. On calcine ensuite le résidu noir et l'on obtient une cendre rougeâtre plus ou moins abondante, suivant la richesse du sol qu'on pèse également.

La plupart des terres arables ne sont pas assez riches en matières noires pour qu'on puisse, avec les cendres obtenues sur 10 grammes de terre, doser l'acide phosphorique exactement. D'un autre côté, il est très-long d'épuiser complètement par l'ammoniaque une quantité de terre un peu considérable. Il est bon, par conséquent, d'opérer comme je viens de le dire pour déterminer le taux pour cent de la matière noire et de faire le dosage de PhO^3 sur une plus grande quantité de résidu rougeâtre obtenu en traitant 50, 60 ou 100 grammes de terre préparée, par l'ammoniaque. La composition de la matière noire d'une terre donnée étant très-sensiblement homogène, il n'y a pas d'inconvénient à faire ce dosage en deux temps. On prend donc 60 à 80 grammes de terre lavée à l'acide chlorhydrique et séchée, on la traite par l'ammoniaque et l'on extrait, autant que possible, la matière noire sans se préoccuper d'en laisser un peu dans la terre. On évapore la liqueur noire à siccité, on pèse le résidu, on le calcine et l'on obtient assez de cendres pour pouvoir les peser exac-

tement et y doser l'acide phosphorique. Reprises par l'acide azotique pur, ces cendres sont ensuite traitées par le molybdate d'ammoniaque en observant les précautions indiquées à propos du dosage de l'acide phosphorique à l'état de $\text{PhO}^3, 2\text{MgO}$.

121. — Dosage de la chaux. — On prend 50 centimètres cubes de la solution nitrique du sol préparée pour le dosage de l'acide phosphorique, § 119, on neutralise par l'ammoniaque : l'alumine, l'oxyde de fer se précipitent ; on les sépare par filtration, on les lave et pèse si l'on veut doser Al^3O^3 et F^3O^3 , ce qui n'a, dans la plupart des cas, presque aucun intérêt. Dans la liqueur filtrée on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque en poudre très-fine, on abandonne le mélange ; au bout de cinq à six heures, l'oxalate de chaux est rassemblé ; on filtre, lave et calcine l'oxalate dans le four Leclerc et Forquignon.

122. — Dosage de la magnésie et de la potasse. — On prend 100 centimètres cubes de la solution nitrique (correspondant à 50 grammes de terre), on neutralise par l'ammoniaque aussi exactement que possible, afin de ne pas avoir un trop grand excès de sels ammoniacaux, on sépare, par filtration, le fer et l'alumine et on lave le précipité. Comme on connaît, par le dosage précédent, la quantité de chaux contenue dans le sol, il est facile d'ajouter à la liqueur filtrée la quantité exacte d'oxalate d'ammoniaque (en poudre) nécessaire pour séparer la chaux. Après avoir mélangé cette quantité d'oxalate à la liqueur et avoir laissé reposer quelque temps le tout, on s'assure, par l'addition de quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque en dissolution, que la séparation de la chaux est complète.

Quand le liquide est éclairci, on le filtre, on lave convenablement le précipité d'oxalate de chaux et l'on évapore dans une capsule de platine le liquide filtré auquel on a réuni les eaux de lavage. Lorsque le liquide est

fortement concentré, on le place sur le bain de sable et on pousse l'évaporation à siccité, en ayant soin de couvrir la capsule avec un entonnoir afin d'éviter les pertes par projection. Le résidu étant bien sec, on le calcine sur la flamme d'un bec de Bunsen, en ajoutant une petite quantité d'acide oxalique pur et un fragment d'acide tartrique de la grosseur d'une forte tête d'épingle. Le résidu de la calcination est un mélange de carbonates alcalins (potasse et soude) et de magnésie anhydre (MgO). On reprend par l'eau froide, on filtre et on lave le résidu. On a soin, dans cette dernière partie de l'analyse, d'employer le moins d'eau possible. On dessèche le filtre, on le calcine et on pèse; on a ainsi le poids de la magnésie à l'état d'oxyde. La liqueur filtrée est additionnée, avec précaution, de quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide; on transforme ainsi les carbonates en chlorures, on évapore à siccité et l'on pèse. Le poids obtenu est celui du mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. On reprend par un peu d'eau et l'on verse une solution concentrée de chlorure de platine. Le chloro-platinate se forme immédiatement s'il y a une quantité notable de potasse; on évapore à consistance sirupeuse et l'on ajoute de l'alcool; le chloro-platinate se sépare sous forme de paillettes cristallines. On laisse reposer; on décante la liqueur surnageante, qui doit être colorée en jaune (ce qui indique qu'il y a un excès de chlorure de platine), et on lave le précipité par décantation, avec un mélange à parties égales d'alcool et d'eau. On dessèche et on pèse. On dose la soude par différence. En multipliant par 0.193 le poids de PtCl_2KCl trouvé, on a le poids de la potasse.

On peut avantageusement substituer le perchlorate d'ammoniaque au chlorure de platine en suivant la méthode indiquée page 98, § 79. La solution du sol, débar-

rassée de la silice, de l'alumine, du fer, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique, est traitée avec les précautions indiquées § 79, page 101.

123. — Dosage de l'azote total. — On prend 25 à 30 grammes de terre fine qu'on traite par la méthode décrite page 24, § 27. La seule modification au procédé de la chaux sodée, appliqué à l'analyse du sol, consiste à employer un tube de verre suffisamment long pour étaler les 30 grammes de terre. Il faut d'ailleurs observer toutes les précautions indiquées précédemment pour mener à bien ce dosage.

124. — Dosage de l'ammoniaque et de l'acide nitrique. — Tous les sols fertiles renferment des quantités variables et généralement très-faibles d'ammoniaque et de nitrates, qu'il importe de doser lorsqu'on fait l'analyse complète d'une terre arable. Constantement associés à

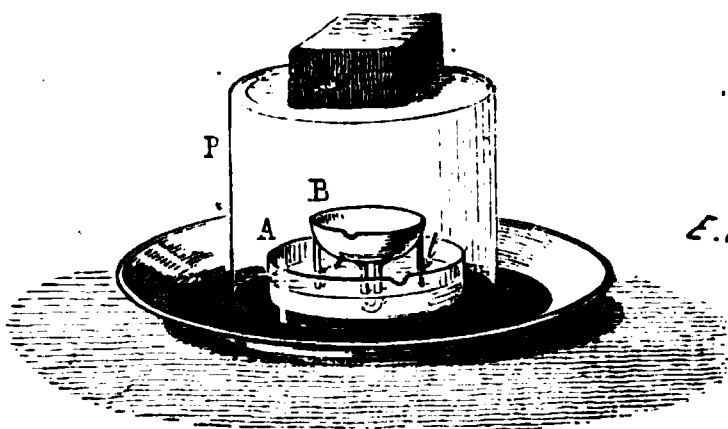


Fig. 17.

Dosage de l'ammoniaque.

à des matières organiques azotées, l'ammoniaque et l'acide nitrique des sols peuvent être déterminés exactement par les méthodes que je vais décrire.

125. — Dosage approximatif de l'ammoniaque. — Les figures 17 et 18 représentent les appareils qu'on emploie généralement pour le dosage de l'ammoniaque. Un cristalliseur, au fond duquel on place du mercure pour former fermeture hydraulique, porte un vase du plus petit diamètre A (fig. 17), contenant de l'acide sulfurique titré : la terre, émietée et pesée, est placée dans la capsule (B fig. 17 et *b* fig. 18); on l'humecte avec une solution de chaux ou de soude caustiques. Le dispositif

de la figure 18 (H. Deville) permet l'introduction régulière et en quantité voulue de la solution alcaline placée dans la pipette AB. Le titre de l'acide sulfurique, après dégagement de l'ammoniaque contenue dans la matière, fait connaître le taux d'alcali du sol analysé.

L'emploi d'un lait de chaux ou d'une solution de lessive de soude froide et concentrée ; le traitement de la terre

par la magnésie calcinée (méthode de Boussingault), donnent des résultats souvent incertains et doivent être rejetés chaque fois que l'on se proposera de doser exactement l'ammoniaque contenue dans un sol. En voici la raison : Lorsqu'on distille, par la méthode de Boussingault, un mélange d'eau, de terre et de magnésie calcinée,

Fig. 18.

Dosage de l'ammoniaque.

on obtient indéfiniment de l'ammoniaque dans les produits de la distillation ; la magnésie réagissant, après la volatilisation de l'ammoniaque toute formée, sur les matières organiques azotées, met de nouveau en liberté de petites quantités d'ammoniaque que le titrage de la liqueur distillée fera, à tort, confondre avec l'ammoniaque préexistant dans le sol. L'humectation, à froid, de la terre à analyser, avec une solution de chaux ou de soude, pré-

sente moins d'inconvénient, mais on ne doit, malgré cela, attacher qu'une valeur relative à ce procédé de dosage, et la seule méthode qui m'ait jusqu'ici donné des résultats absolument sûrs est celle de Th. Schloësing. Comme elle est demeurée inédite jusqu'à ce jour, je vais la décrire complètement.

Fig. 19.

Appareil de Schloësing pour le dosage de l'ammoniaque.

126. — **Méthode de Schloësing pour le dosage de l'ammoniaque.** — On commence par préparer une certaine quantité d'acide chlorhydrique du commerce étendu d'eau (1 litre d'acide et 4 litres d'eau); on dose l'ammoniaque que peut contenir cet acide (fig. 19) par la méthode précédemment décrite (v. § 46).

On se sert, pour doser l'ammoniaque du sol, d'un ballon de 1 à 2 litres, suivant que la terre est plus ou moins calcaire. On pèse 100 grammes de terre fine qu'on place au fond du ballon, on y verse 50 centimètres cubes de l'acide chlorhydrique au cinquième; l'acide carbonique du calcaire se dégage : lorsque l'effervescence est passée, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide, on agite le mélange et, si cela est nécessaire, on verse encore une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique (50 centimètres cubes ou 100 centimètres cubes, par exemple) jusqu'à ce que la liqueur reste franchement acide. Il est indispensable, en effet, d'employer assez d'acide chlorhydrique pour faire passer la totalité des terres alcalines et des alcalis du sol à l'état de chlorures acides, afin de détruire complètement la faculté absorbante du sol pour l'ammoniaque. Les additions successives d'acide se font à froid.

Quand la liqueur surnageante demeure manifestement acide, après agitation réitérée du mélange, on ajoute assez d'eau pour avoir 400 centimètres cubes de liquide en tout. Si l'on a employé 100 centimètres cubes d'acide au cinquième, on ajoute 300 centimètres cubes d'eau distillée bien exempte d'ammoniaque.

On porte alors le ballon et son contenu sur la balance et on les tare exactement. On abandonne ensuite au repos, afin de laisser la liqueur s'éclaircir. Généralement, au bout d'un temps qui varie entre six et douze heures, le liquide surnageant est devenu limpide, le chlorure de calcium formé coagulant l'argile : on décante alors la partie claire, à l'aide d'un siphon dont la longue branche est engagée, à son extrémité, dans un petit tube en caoutchouc qui sert à garantir l'écoulement à volonté, puisqu'on peut diminuer l'orifice en comprimant le caoutchouc à l'aide du doigt ou d'une pince métallique. On porte de nouveau le ballon sur la balance, on rétablit l'équilibre, à

l'aide de poids marqués, et l'on connaît ainsi le poids du liquide décanté. Supposons, pour fixer les idées, qu'il soit égal à 302 grammes. On jette alors sur un filtre séché et taré le reste du contenu du ballon, on lave le résidu de terre, on le dessèche et on le pèse. Supposons que le résidu insoluble dans l'acide pèse 56 grammes. On lave avec soin le ballon vide, on le décante et on le porte sur la balance. Admettons qu'il faille ajouter sur le plateau 510 grammes pour rétablir l'équilibre avec la tare primitive. Ces 510 grammes représentent le poids de la terre primitivement employée, plus celui du liquide.

On a donc :

Poids de la terre + liquide	510 grammes.
Poids du liquide décanté	302 —
Poids de la terre insoluble	56 —

Le poids total du liquide, après attaque de la terre, sera donc égal à $510 - 56 = 454$ grammes. Le poids du liquide destiné au dosage de l'ammoniaque s'élevant à 302 grammes seulement, pour connaître le poids total de l'ammoniaque existant dans 100 grammes de terre, il faudra multiplier le poids d'ammoniaque trouvé, par $\frac{510 - 56}{302}$, soit par 1,5033.

Dans les 302 grammes de liquide décanté, on dose l'ammoniaque par la méthode de Schlœsing (voir § 46), en ayant soin de calciner préalablement la magnésie afin d'expulser toute trace d'ammoniaque qu'elle pourrait contenir, et d'en ajouter à la liqueur une quantité suffisante pour obtenir un précipité apparent.

127. — Dosage de l'acide nitrique dans les sols.

— L'appareil représenté par la figure 20 permet de débiter très-lentement un liquide ; le long tube capillaire adapté à la tubulure inférieure d'un flacon de Mariotte remplace très-avantageusement un robinet. Le frottement du liquide

dans le tube retarde tellement le débit qu'il faut une pression de plusieurs centimètres d'eau pour obtenir quelques gouttes dans une minute ; on a donc toute la marge nécessaire pour régler l'écoulement, en abaissant ou élevant suivant le besoin le tube droit du flacon.

Dans une petite allonge en verre, on place 50 grammes de la terre à analyser ; on couvre la surface de la

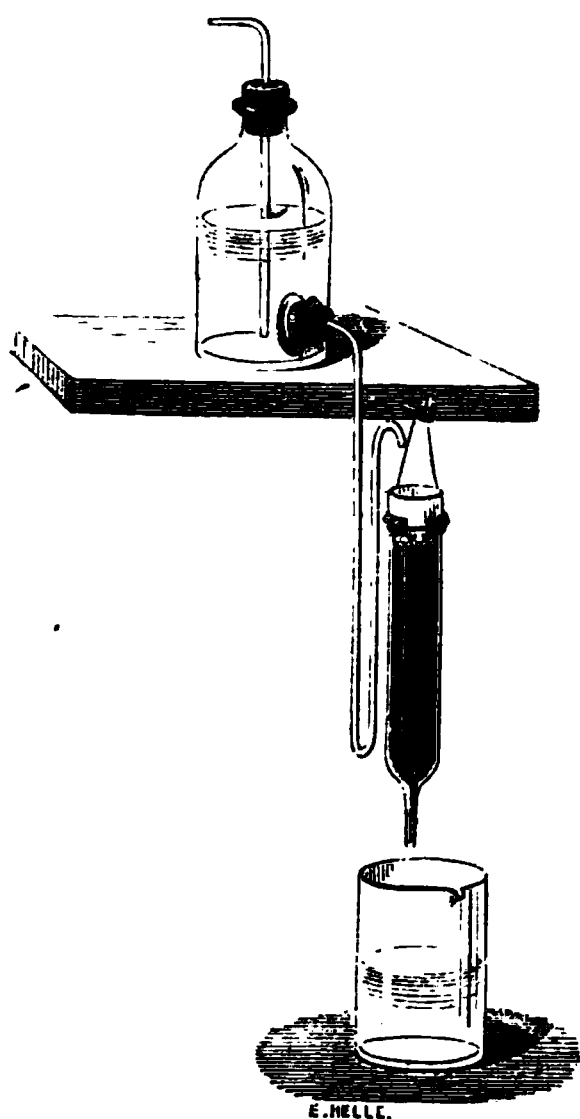


Fig. 20.

terre avec un peu de coton cardé, afin d'éviter les projections que pourrait amener la chute de la goutte d'eau. Le flacon de Mariotte renferme de l'eau distillée contenant $\frac{1}{10000}$ de chlorure de calcium destiné à empêcher le liquide qui s'écoule de l'allonge de se troubler (argile en suspension) ; on recueille 150 centimètres cubes d'eau dans le vase placé sous l'allonge, et le courant doit être réglé de telle sorte que le lavage des 50 grammes de terre dure 4 heures environ. On a ainsi dissout tout les nitrates du sol ; on concentre la liqueur de manière à la réduire à 10 ou

15 centimètres et l'on y dose l'acide nitrique par le procédé décrit § 34.

Dans la plupart des cas, on peut employer l'appareil de Schlöesing représenté par les figures 21 et 22, en s'arrangeant de manière que la liqueur obtenue dans l'épuisement de la terre par l'eau, soit assez riche en nitrate pour fournir au moins 50 centimètres cubes de bioxyde d'azote.

On opère exactement comme pour l'analyse des nitrates, en se servant de la liqueur normale de nitrate de soude comme terme de comparaison. On cherche dans la

Fig. 21.

R

Fig. 22.
Appareil pour l'analyse des nitrates.

table intitulée : *Nitrate de soude*, le taux d'azote correspondant aux volumes de bioxyde d'azote obtenus.

Cette table, d'un usage très-commode, donne en milligrammes l'azote existant dans le sol à l'état d'acide nitrique.

V. — ANALYSE DES ARGILES ET DE LA PARTIE DU SOL
INSOLUBLE DANS LES ACIDES.

128. — **Utilité de ces analyses.** — L'examen physico-chimique et l'analyse de la partie d'un sol soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, nous renseignent, en général, d'une façon suffisante sur les conditions de fertilité des sols. La connaissance de la réserve, c'est-à-dire la nature et la quantité des principes minéraux qui seront mis, dans un temps plus ou moins long, à la disposition des récoltes, ne peut nous être donnée que par l'étude chimique des matériaux du sol insolubles dans les acides.

Ce résidu est constitué par deux ordres d'éléments distincts, le sable siliceux et l'argile.

Les divers dépôts obtenus dans l'analyse physico-chimique effectuée par la méthode de Schloësing sont également très-intéressants à étudier. Leur analyse se faisant comme celle des résidus insolubles du sol, les méthodes que je vais décrire s'appliquent aux deux cas.

129. — **Attaque par la chaux.** — La méthode d'analyse des silicates (§§ 83 et suiv.) peut être employée pour l'attaque des argiles. On ajoute 100 pour 100 de carbonate de chaux pur à la matière à analyser, on fond à la grande lampe et l'on obtient un verre attaquable par les acides qu'on traite comme il est dit (§§ 92 à 102).

130. — **Attaque par l'acide sulfurique** ⁽¹⁾. — Toutes les matières alumineuses, sauf le corindon et le disthène, sont hydratées et solubles dans l'acide sulfurique concentré, employé en grand excès. Le corindon et le dis-

(¹) H. Sainte-Claire Deville, cours inédit de l'École normale.

thène, additionnés de moitié de leur poids de chaux, deviennent solubles dans les acides.

Les matières alumineuses hydratées sont d'ailleurs les plus importantes à examiner. L'eau est la substance volatile qu'elles contiennent dans presque tous les cas, mais cette eau ne peut être chassée quelquefois qu'à une température très-élevée.

Les argiles peuvent renfermer les éléments suivants :

Eau.	Soude.
Acide carbonique.	Chaux.
Silice.	Magnésie.
Alumine.	Soufre.
Fer.	Titane.
Potasse.	Vanadium.

131. — Dosage de l'eau et des matières volatiles. — Le dosage de l'eau exige certaines précautions; dans les argiles et le silicate d'alumine, elle ne peut être chassée qu'à une température élevée. Dans les argiles, la perte due aux matières volatiles est très-compiquée; ces dernières peuvent être formées notamment d'eau, d'acide carbonique et de soufre provenant des pyrites. Il faut aussi tenir compte de l'absorption d'oxygène qui résulte du grillage des sulfures; enfin l'acide carbonique se dégage à des températures différentes, suivant qu'il est combiné à la chaux, à la magnésie et au fer. Si la matière renferme du carbonate de protoxyde de fer, FeO se transforme en Fe^2O^3 et il y a dégagement d'oxyde de carbone.

Dans la plupart des cas, il suffira de doser l'eau, l'acide carbonique et le soufre par la méthode indiquée à *l'Analyse des pierres calcaires*.

L'eau et l'ensemble des matières volatiles se déterminent par la calcination jusqu'à cessation de perte de poids.

132. — Dosage du carbonate de chaux ⁽¹⁾. — On traite la matière alumineuse brute par l'acide chlorhydrique faible, l'acide acétique ou l'acide azotique étendus. La chaux se dissout; on filtre, on dose la chaux et la magnésie dans la liqueur acide avec les précautions suivantes : Quand on emploie l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique faibles, on peut dissoudre du phosphate de chaux en même temps qu'on attaque les carbonates. Il faut s'assurer par l'analyse qualitative (avec le molybdate d'ammoniaque, par exemple) si la matière contient de l'acide phosphorique.

On sursature la liqueur filtrée par l'ammoniaque. S'il y a du phosphate de chaux, il se produit un trouble qui ne peut être dû à l'alumine, si l'acide employé était faible. On recueille le phosphate sur un filtre, on le lave, calcine et pèse. On le dissout ensuite dans l'acide azotique que l'on sature par l'ammoniaque, ajoutée jusqu'à ce que le précipité se redissolve avec peine; on verse à ce moment de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite toute la chaux. La liqueur filtrée est placée dans une capsule de platine contenant un poids connu de chaux pure. On évapore à sec et l'on porte le résidu au rouge, jusqu'à décomposition de toutes les matières volatiles. Dans la capsule reste la chaux introduite, plus l'acide phosphorique dont le poids est fourni par une nouvelle pesée ⁽²⁾.

La liqueur, après la séparation de la chaux, est évaporée à sec; le résidu calciné est de la magnésie.

133. — Attaque de l'argile. — L'argile, débarrassée de calcaire, est restée sur le filtre, après traitement par

⁽¹⁾ Dans l'analyse des résidus du sol insolubles dans les acides, il n'y a pas lieu de se préoccuper du dosage du carbonate de chaux, ce sel ayant été précédemment éliminé et dosé.

⁽²⁾ On peut aussi doser directement l'acide phosphorique par le molybdate, en observant les précautions indiquées page 84.

l'acide ; on dessèche ce filtre, on détache avec précaution l'argile qu'on met dans une capsule de platine, on incinère le filtre et on ajoute ses cendres à l'argile ; enfin on traite le tout par un grand excès d'acide sulfurique (5 à 6 fois le poids de la matière). On ajoute d'abord à l'acide sulfurique le tiers de son poids d'eau environ, et l'on évapore jusqu'à dégagement abondant de vapeurs acides, en ayant soin d'agiter la matière de temps en temps.

134. — Dosage de la silice et du titane. — Quand l'attaque est complète, on a un magma presque solide qu'on fait tomber dans un vase d'un demi-litre contenant de l'eau distillée ; on a soin d'agiter constamment pour éviter un trop grand échauffement. La capsule est ensuite lavée avec soin ; tout a été dissous, sauf la silice.

La liqueur renferme tous les sulfates ; s'il y a du titane dans l'argile à analyser, ce dernier ne restera en dissolution qu'à la condition que la liqueur soit maintenue toujours froide. Il peut arriver que la dissolution du magma ne se fasse qu'avec lenteur, car le sulfate d'alumine, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, se dissout difficilement dans l'eau. On favorise la dissolution en ajoutant à la liqueur 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. S'il y a du fer, la liqueur prend alors une teinte jaune. Quand la dissolution est complète, on décante et l'on jette sur le filtre la silice demeurée insoluble. On lave le résidu à l'eau froide et l'on réunit toutes les eaux de lavage dans un grand ballon où on les porte à l'ébullition. L'acide titanique se précipite sous forme de poudre blanche et, au bout d'une heure, on le jette sur un filtre et on lave. C'est la seule forme sous laquelle le titane se laisse séparer, par filtration, quoique difficilement, d'une solution acide.

135. — Dosage de l'alumine, du fer et des alcalis. — La dissolution filtrée renferme les sulfates d'alumine et de fer et les sulfates alcalins. On l'évapore à

siccité et l'on chasse tout l'acide sulfurique par la chaleur; on calcine le résidu dans la moufle à gaz (fig. 23) pour éliminer les dernières traces d'acide; on peut atteindre le même résultat en chauffant à la lampe moyenne jusqu'à cessation de perte de poids. On favorise beaucoup la décomposition des sulfates en plaçant dans la matière

chaude un fragment de carbonate d'ammoniaque. Ce sel prend l'état sphéroïdal et se volatilise lentement, de sorte qu'il se forme une atmosphère de carbonate d'ammoniaque qui facilite la décomposition. On traite par l'eau; les oxydes d'alumine et de fer restent; les sulfates alcalins se dissolvent; on évapore la solution. Les sulfates alcalins, calcinés



Fig. 23.

Moufle à gaz.

au rouge et pesés, sont traités par le chlorure de platine; on évapore à sec, on reprend par l'alcool absolu qui laisse le chlorure double et le sulfate de soude. On calcine de nouveau, on reprend par l'eau qui ne laisse que le platine dont le poids sert à déterminer la potasse et, par différence, la soude.

136. — Dosage du soufre. — Les argiles peuvent contenir de la pyrite, qu'on dose de la manière suivante. On traite un poids connu d'argile par l'acide hypochloreux ⁽¹⁾ ou par l'acide hypochlorique, qui la décolorent en dissolvant les matières organiques et la pyrite. Ces réactifs ont l'avantage de ne pas attaquer facilement la chaux. Le sulfure est transformé en sulfate et on ne trouve ordinairement que du sulfate de fer dans la liqueur filtrée. On dose l'acide sulfurique par l'addition d'acide nitrique et d'azotate de baryte. Quant au fer, on l'a par différence; on peut aussi évaporer la liqueur, la chauffer vers 200°, puis reprendre par l'eau qui dissout les nitrates de baryte et de chaux et laisse l'oxyde de fer; c'est là une très-bonne vérification du dosage de l'acide sulfurique.

137. — Recherche et dosage du vanadium. — Les matières alumineuses contiennent fréquemment du vanadium. La détermination de ce métal ne présente aucun intérêt au point de vue agricole, cependant j'indiquerai la méthode donnée par H. Sainte-Claire Deville pour la recherche et le dosage de ce métal, parce qu'elle s'applique à la recherche de toutes les matières colorantes des minéraux. Les acides métalliques qui colorent les minéraux donnent avec les sulfures alcalins des liquides colorés. C'est cette réaction que nous allons utiliser.

Le meilleur moyen pour déterminer la présence du vanadium dans l'argile, consiste à fondre cette dernière

⁽¹⁾ On prépare l'acide hypochloreux en faisant passer un courant de chlore sec et pur, sur de l'oxyde de mercure divisé à l'aide de fragments de ponce; le mélange ne doit pas être trop tassé, de cette façon, on évite toute obstruction du tube et l'opération marche très-bien. Si l'on veut avoir l'acide hypochloreux en dissolution, on le recueille dans de l'eau refroidie à l'aide de glace ou de neige.

avec trois fois son poids de soude caustique à laquelle on ajoute 15 à 20 centièmes d'un nitrate alcalin. La matière fondue présente fréquemment une coloration verte due à la présence d'un peu de manganèse. On reprend par l'eau; le résidu insoluble est un silico-aluminate de potasse et de soude. On ajoute quelques gouttes d'alcool à la dissolution alcaline et on chauffe : tout le manganèse se précipite à l'état d'oxyde rouge. On décante et l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Quand la liqueur contient du vanadium, elle devient alors rouge vineux, d'une teinte analogue à celle du permanganate de potasse.

On décompose le sulfure de sodium par l'acide chlorhydrique, en n'employant de ce dernier que la quantité strictement nécessaire pour effectuer la décomposition. Il est bon de mettre à part une portion de la liqueur sulfureuse pour saturer l'acide chlorhydrique, dans le cas où l'on en aurait trop ajouté. On abandonne la liqueur à elle-même jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'hydrogène sulfuré, et le sulfure de vanadium, de couleur brune, se précipite. On le dessèche, et on le grille à une température très-basse. L'acide vanadique fond et on pèse.

L'acide vanadique est fusible, d'un rouge très-foncé. Chauffé en petite quantité avec du sel de phosphore, il devient jaune clair dans la flamme d'oxydation et vert dans la flamme de réduction. A la flamme d'oxydation, il colore le nitre en rouge. Si, dans la capsule, on verse de l'acide chlorhydrique, la matière se dissout, en colorant en rouge la liqueur et en dégageant du chlore. Par la chaleur, la coloration passe au bleu céleste ou au vert.

Le dosage du vanadium doit se faire sur 100 grammes, au moins, de matière argileuse.

138. — Dosage du fer dans le kaolin et dans l'alun. — Le fer existe dans ces matières à l'état soluble dans les acides, à l'ébullition. On fait bouillir la matière

avec de l'acide chlorhydrique pur et on ajoute du tartrate d'ammoniaque pur, en quantité proportionnelle à l'alumine et au fer sur lesquels on veut agir. Ce sel a pour effet d'empêcher la précipitation, par l'ammoniaque, de l'alumine et du fer, de sorte que si, à la liqueur acide ou neutre, on ajoute de l'ammoniaque, rien ne se précipite. On fait chauffer et on verse goutte à goutte une dissolution très-étendue de sulfure de sodium titrée. Le sulfure de fer se précipite et l'on continue jusqu'à ce que, en faisant bouillir la liqueur, puis ajoutant une nouvelle goutte de sulfure de sodium, il cesse de se produire une coloration verte. Il est évident qu'on ne devra ainsi déterminer que de petites quantités de fer. Mais c'est précisément ce qu'on se propose, car des traces de fer nuisent à certains emplois industriels du kaolin et de l'alun.

139. — Titrage du sulfure de sodium. — Pour déterminer la richesse du sulfure de sodium, on dissout dans l'acide chlorhydrique un décigramme de fer (pointes de Paris), on verse dans la dissolution du tartrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, puis l'on y laisse tomber, goutte à goutte, la solution de sulfure de sodium à titrer, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dépôt de sulfure de fer. Le nombre de divisions de la burette employés donne la valeur en fer, de chacune des divisions. Il faut, en général, s'arranger de manière que 1^{cc} de sulfure précipite 0^{gr},01 de fer.

Pour préparer le tartrate, on fait dissoudre de la crème de tartre dans l'ammoniaque, on ajoute un peu d'acide sulfhydrique et l'on fait bouillir ; le fer, le tartrate et le sulfate de chaux se précipitent. En filtrant et faisant cristalliser, on obtient un tartrate double de potasse et d'ammoniaque qui sert à l'analyse. Il est préférable de traiter, par l'ammoniaque, de l'acide tartrique pur, de porter à l'ébullition avec de l'acide sulfhydrique et de faire cristalliser.

La méthode d'analyse des argiles que je viens d'exposer

s'applique très-bien à l'examen chimique des résidus du sol insolubles dans les acides ; seulement, dans ce cas, il y a lieu de rechercher l'acide phosphorique soit par le molybdate, soit par la méthode de Schloësing.

VI. — ANALYSE DES MATIÈRES CALCAIRES.

140. — **Matières à analyser.** — Dans les laboratoires agricoles, on a fréquemment à analyser des calcaires destinés à la fabrication de la chaux pour chaulage ou pour construction, des chaux vives, de la marne, du sulfate de chaux, gypse et plâtre, et des résidus de certaines industries, employés comme amendements : écumes ou boues de défécation, etc.

Nous étudierons ces matières dans l'ordre suivant : 1° plâtre ; 2° calcaires à chaux ; 3° chaux vives ; 4° marnes ; 5° écumes de défécation.

A. — ANALYSE DU SULFATE DE CHAUX (GYPSE ET PLÂTRE).

141. — **Dosage de l'eau.** — Dans une capsule de platine, on pèse 2 à 3 grammes de plâtre finement broyé et préalablement bien mélangé, et l'on dessèche au petit rouge, jusqu'à ce que la matière ne perde plus de poids.

142. — **Dosage des matières étrangères, sable, etc.** — On fait bouillir, pendant une heure environ, un gramme du plâtre parfaitement pulvérisé avec de l'eau distillée contenant 5 à 6 grammes de soude caustique pure ; on laisse la liqueur s'éclaircir, on décante sur un filtre et l'on traite à nouveau, à l'ébullition, le résidu par la soude caustique étendue. On jette alors le tout sur le filtre et on lave le résidu avec de l'eau chaude. Le résidu recueilli sur le filtre est humecté avec précaution par de

l'acide chlorhydrique étendu, puis épuisé à l'eau chaude. Le résidu desséché, calciné et pesé, fait connaître le poids du sable, de l'alumine et du fer.

143. — Dosage de la chaux et de la magnésie. — La liqueur chlorhydrique provenant du traitement précédent est saturée par l'ammoniaque; s'il y a un léger précipité de fer et d'alumine, on filtre pour s'en débarrasser. On dose la chaux par l'addition d'oxalate d'ammoniaque. Dans la liqueur séparée de la chaux, on recherche, à l'aide du phosphate de soude, la présence de la magnésie, que l'on pèse à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

144. — Dosage de l'acide sulfurique et de la silice. — Le liquide alcalin provenant de l'attaque du plâtre par la soude caustique (§ 142) est sursaturé par l'acide nitrique. On évapore à sec pour séparer la silice; on reprend par de l'eau, additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique, et, dans la dissolution filtrée, on dose l'acide sulfurique par le nitrate de baryte.

145. — Dosage de la potasse et de la soude. — Si l'on veut doser les alcalis, ce qui n'est presque jamais nécessaire, il faut opérer sur 10 grammes de plâtre environ, qu'on dissout à chaud dans l'eau chargée d'acide azotique : on filtre, on étend à un litre et, dans 200 centimètres cubes, on dose la potasse et la soude par les méthodes décrites (§§ 100 et 101), après avoir séparé les oxydes terreux et métalliques par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, et l'acide sulfurique par la baryte.

B. — ANALYSE COMPLÈTE D'UN CALCAIRE.

146. — Examen préalable des calcaires. — Nous commencerons par envisager le cas de l'analyse complète d'un calcaire, laissant le soin aux analystes de borner leurs recherches, s'il y a lieu, au dosage de deux ou trois

des éléments dont nous allons indiquer le mode de séparation. On peut faire l'analyse d'un calcaire à deux points de vue différents : si l'on se propose le dosage des corps simples qui constituent le minéral, on fera l'analyse élémentaire ; si l'on veut savoir à quel état de combinaison les éléments existent dans le calcaire, on procédera à l'analyse immédiate.

La première chose à faire, quelle que soit la solution cherchée, c'est de se livrer à un examen préalable du calcaire, c'est-à-dire de se rendre compte par l'analyse qualitative des substances qu'il renferme.

Les calcaires donnent, on le sait, par la cuisson, des chaux de deux espèces très-différentes par leurs propriétés : la chaux maigre et la chaux grasse.

Pour savoir à quelle catégorie appartient un calcaire, il faut en dissoudre une petite quantité dans l'acide chlorhydrique. S'il n'y a pas de résidu, on a affaire à un calcaire pur ; on a des chances d'obtenir par la cuisson de ce calcaire de la chaux grasse, sauf le cas particulier où il existe de la magnésie associée à la chaux. Pour le reconnaître, il faut saturer la solution chlorhydrique par l'ammoniaque, ajouter de l'oxalate d'ammoniaque, filtrer, puis verser dans le liquide clair une certaine quantité de phosphate de soude : à l'inspection de la quantité de magnésie précipitée, on peut dire immédiatement si la chaux sera grasse ou maigre.

Avec certains calcaires, on obtient un faible résidu ; il n'y a pas lieu d'en tenir compte. Dans d'autres cas, on a un résidu considérable, ressemblant à de l'argile ; quelquefois aussi on obtient pour résidu un véritable sable. Il ne sera pas toujours possible d'indiquer la nature de la chaux qu'on fabriquera avec ces calcaires. La plupart du temps le résidu est formé d'argile ; si, alors, on a le soin d'opérer dans un tube gradué, d'après les dépôts fournis

par des calcaires dont on connaît les produits après cuisson, le volume de l'argile qui se sera déposée au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures, donnera à peu près la quantité d'argile, c'est-à-dire la partie active contenue dans le calcaire.

Dans le cas du sable, il est si facile d'en prendre le poids, qu'il n'est pas besoin d'employer de tube gradué. Mais la présence du sable n'indique pas nécessairement la qualité de la chaux hydraulique; il faudra faire une pâte avec de l'eau, cuire la pâte et l'essayer avec l'aiguille d'épreuve.

Il y a encore une matière qui peut avoir une grande influence sur la nature de la chaux, c'est la pyrite. La plupart du temps les matières à ciment appartiennent au lias. Elles sont bitumineuses et quelquefois pyriteuses; elles renferment des fossiles qui ont été entièrement transformés en pyrites, sous l'influence des matières organiques et du sulfate de chaux. Lorsqu'on chauffe des calcaires de cette nature, la pyrite abandonne son soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux, se combine avec la chaux pour former du sulfite, puis du sulfate de chaux; c'est ainsi que dans les calcaires de Vassy, de Pouilly, on trouve une quantité très-considérable de plâtre. Or, le plâtre prend à l'eau; on comprend donc que s'il y en a 5 à 6 pour 100 dans le ciment, ce sel exerce de l'influence sur la prise du ciment.

Dans les calcaires, il faut chercher la pyrite, qui est insoluble dans les acides. On traitera donc, comme nous l'avons dit précédemment, par l'acide chlorhydrique. Le résidu, sorte d'argile, sera lavé sur un filtre, puis introduit dans un matras à fond plat avec de l'acide hypochloreux. Le filtre sera immédiatement transformé en acide carbonique; la pyrite elle-même sera rapidement attaquée par l'acide hypochloreux, de sorte que l'argile, grisâtre tout

à l'heure, deviendra blanche et la liqueur se colorera en rouge. S'il y a du bitume qui colore le calcaire en noir, il sera aussitôt décomposé et disparaîtra avec la pyrite. On fait bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute odeur de chlore, et on l'agite avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On filtre, on ajoute du nitrate de baryte et on laisse reposer huit à dix heures. S'il n'y a pas de précipité, c'est que le calcaire ne renferme pas de pyrite; dans le cas contraire, le précipité de sulfate de baryte indique la présence d'une quantité plus ou moins grande de pyrite.

La présence du sulfate de chaux dans la chaux caustique se décèle très-facilement : il suffit, après avoir traité la chaux par un acide, d'évaporer à sec, de laver de manière à dissoudre tout le sulfate; on filtre et l'on traite la dissolution par le nitrate de baryte.

Il faut toujours cuire le calcaire à haute température (lampe moyenne) pour voir ce qu'il devient. Dans le cas d'une chaux grasse, le calcaire diminue de volume et l'on reconnaît facilement la nature de la chaux; le retrait des calcaires hydrauliques est encore plus considérable.

L'hydraulicité tient à la présence de la silice; à une haute température, il se produit une petite quantité de verre qui pénètre dans le calcaire et en diminue le volume; à une température plus élevée encore (four Leclerc et Forquignon, chalumeau Schlœsing), la matière est frittée, c'est-à-dire qu'elle a l'aspect d'une matière infusible mélangée à une substance fusible. Si l'on augmente la proportion de matière hydraulisante, on a une véritable scorie; dans le cas d'un ciment, on obtient un verre.

147. — Analyse élémentaire d'un calcaire. —

L'analyse élémentaire a pour but de déterminer, en nombre et en poids, les éléments qui entrent dans la com-

position du carbonate; l'analyse immédiate donne le nombre et la nature des minéraux de la roche calcaire.

Voici l'énumération des substances qu'on a à rechercher: les carbonates de chaux, de magnésie, de fer, de manganèse, les alcalis, l'alumine, le sesquioxyde de fer, la pyrite, la silice, divers silicates, le bitume, les matières organiques et l'eau.

L'analyse élémentaire se fera exactement d'après le procédé employé à la détermination des éléments des silicates. -

On chauffera le calcaire à une température telle que l'eau puisse se dégager et qui dédouble la matière organique en eau et acide carbonique, décomposition qui transforme le plus souvent la pyrite en sesquioxyde de fer.

La perte de poids, due à l'application d'une température relativement basse, est un élément dont on ne peut pas tirer grand parti, car si le calcaire renferme de la magnésie, le carbonate de magnésie se décompose à basse température; s'il y a de la pyrite, celle-ci éprouve une perte de poids par la calcination, de telle sorte qu'on ne peut attribuer à l'eau et à la matière organique seules la perte de poids constatée.

Néanmoins, on pèse le résidu de cette première calcination, puis on chauffe à une température telle que la matière soit transformée en silicate, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'union de la silice et de l'alumine avec la chaux soit effectuée; si l'on poussait plus loin, on pourrait fondre le calcaire, mais c'est un inconvénient, car le verre s'extrait difficilement du creuset. Il faut cependant chauffer à une température suffisante pour qu'il n'y ait plus de perte au feu possible, par une nouvelle application de chaleur.

Les calcaires pyriteux chauffés dans des vases de platine, à l'abri de l'air, dans une atmosphère réductrice, contiennent rarement du sulfate de chaux, parce que c'est du

sulfite de chaux qui peut se former, et les sulfites sont facilement décomposables par la silice.

La matière calcinée et pesée renferme donc : silice, alumine, oxyde de fer, et les bases des carbonates énumérés plus haut.

On prend une partie de la matière, on broie grossièrement, on pèse et l'on traite exactement comme je l'ai indiqué à propos des silicates. Si la matière fondue contenait des sulfates, ce qui arrive rarement, il faudrait modifier légèrement le procédé et voici comment :

Après avoir séparé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque on rend la liqueur très-acide et l'on y verse quelques gouttes de nitrate de baryte : on abandonne la liqueur à l'étuve pendant un temps suffisant pour que tout le sulfate de baryte soit rassemblé ; on décante, on évapore à sec la liqueur contenant les sels ammoniacaux, la magnésie, la potasse et la soude, des traces de manganèse et la baryte qu'on a ajoutée. Les sels ammoniacaux sont détruits par la chaleur, le résidu transformé en oxalates, calciné, repris par l'eau, et les carbonates de potasse et de soude séparés ainsi. Le résidu est traité par l'acide sulfurique étendu qui laisse la baryte et dissout le manganèse et la magnésie ; on évapore à sec le mélange des sulfates, on calcine légèrement et on pèse.

Après la pesée, on reprend par l'eau contenant un peu de nitrate d'ammoniaque et l'on ajoute une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque ; pour peu qu'il y ait de manganèse, on pourra le séparer à l'état de sulfure. On transforme ce dernier, par calcination et addition d'une goutte d'acide sulfurique, en sulfate. On pèse le sulfate ; le poids trouvé, retranché du poids primitif du sulfate de magnésie et de manganèse donnera le poids du sulfate de magnésie.

On fera les vérifications indiquées précédemment ; en

un mot, sauf la présence de l'acide sulfurique, la méthode est celle qu'on emploie pour l'analyse des silicates.

148. — Analyse immédiate des calcaires. —

a) *Recherches et dosage des matières volatiles.* — On peut, dans certains cas, déterminer le bitume qui se trouve dans un calcaire en traitant la matière pulvérisée par l'éther d'abord, puis par un mélange d'alcool et d'éther, enfin par l'alcool pur; mais on enlève rarement la totalité du bitume par ce procédé.

La détermination de l'eau est aussi assez difficile; en effet, la dessiccation à 100 ou 110° ne suffit pas pour enlever l'eau, et, à une température plus élevée, le bitume se détruit, l'acide carbonique se dégage. S'il est possible de restituer à la chaux son acide carbonique en l'humectant avec du carbonate d'ammoniaque, on ne peut en faire autant pour les carbonates métalliques, de sorte que c'est toujours par différence qu'il faut doser l'eau et le bitume. — Nous verrons tout à l'heure qu'il y a des vérifications qui correspondent à de véritables déterminations.

b) *Matières carbonatées.* — On prend 2 grammes du calcaire qu'on se propose d'analyser, réduit en poudre fine et passé au tamis de soie.

On place cette poudre dans un petit ballon qu'on bouche avec un bouchon percé d'un trou pour donner passage à la queue d'un entonnoir. Par cet entonnoir, on verse d'abord les 2 grammes de matière pulvérisée, puis une petite quantité d'eau (30 à 50 centimètres cubes) et 10 à 15 centimètres d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque parfaitement pur. On fait bouillir le mélange d'une manière continue pendant 12 à 15 heures, en remettant de l'eau bouillante par l'entonnoir quand cela est nécessaire, et s'il y a lieu, un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. On est certain que la matière est complètement attaquée quand les vapeurs qui s'exhalent du vase n'ont plus d'o-

deur ammoniacale; cela indique que la totalité des carbonates est transformée en chlorures. Quand il y a beaucoup de carbonate de protoxyde de fer dans le calcaire, il arrive souvent que l'air y fait naître un petit dépôt de sesquioxyde de fer; cet oxyde de fer adhère aux parois du ballon et, quoi qu'on fasse, il y reste attaché. On le dissoudra plus tard dans l'acide nitrique, on évaporera le nitrate dans une capsule de platine. Le résidu calciné et pesé fera connaître le poids de fer, à transformer, par le calcul, en carbonate de protoxyde de fer.

Après l'ébullition prolongée avec le chlorhydrate, on décante rapidement sur un filtre le contenu du ballon, on lave, rapidement aussi, à l'eau bouillante le ballon et le filtre.

Le résidu insoluble est formé par l'argile, la pyrite, les silicates et la silice, les oxydes de fer et de manganèse que peut contenir le calcaire ⁽¹⁾; la solution renferme du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, des chlorures de fer, manganèse, calcium, magnésium, potassium et sodium.

Après l'avoir laissée refroidir, on verse dans la dissolution de l'oxalate d'ammoniaque en poudre, en quantité telle que toute la chaux du calcaire soit précipitée, en supposant qu'il s'agisse de carbonate de chaux pur. On agite à plusieurs reprises, afin de bien dissoudre l'oxalate d'ammoniaque; en même temps que le précipité d'oxalate de chaux d'abord très-blanc, il se forme, au contact de l'air, de l'oxalate de peroxyde de fer qui se dépose avec l'oxalate de chaux. On sépare le précipité, par filtration, on calcine de manière à transformer en chaux vive l'oxalate de cette base, puis on traite la chaux ainsi obtenue par le nitrate d'ammoniaque qui dissout la chaux et laisse

(¹) S'il y a un peu de phosphate de chaux, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, on le dose par le molybdate d'ammoniaque.

l'oxyde de fer : on pèse, et, par différence, on a le poids de la chaux et celui du fer.

Les liqueurs qui ont été séparées de l'oxalate de chaux contiennent beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque ; on détruit ce sel, ainsi que tous les sels ammoniacaux, avec facilité, en ajoutant à la liqueur, au moment de l'évaporation, un peu d'acide nitrique. Les sels ammoniacaux et l'acide nitrique se transforment mutuellement en azote, eau et chlore. Il ne reste plus alors dans la liqueur que des nitrates et les oxalates des matières dissoutes par le chlorhydrate d'ammoniaque.

On évapore la liqueur dans un vase de verre, et lorsqu'on s'est assuré qu'il ne reste plus que de l'acide nitrique dans la liqueur amenée à sec, on la transvase dans une capsule de platine pour achever la calcination ; on ajoute encore une ou deux gouttes d'acide nitrique ; on a alors des nitrates de fer, de manganèse, de magnésie, de potasse et de soude. En reprenant, après calcination, par le nitrate d'ammoniaque, les alcalis et la magnésie se dissolvent, le fer et le manganèse restent dans la capsule.

On calcine les deux oxydes (fer et manganèse), on les pèse et on les sépare par l'acide sulfurique.

On évapore à sec la liqueur contenant les alcalis, la magnésie et le nitrate d'ammoniaque, on chasse ce dernier par la chaleur, et l'on continue la séparation de la magnésie et des alcalis par les procédés précédemment décrits (pages 120 et 121).

Il pourrait à la rigueur, ce qui est excessivement rare, se trouver du sulfate de chaux dans le calcaire, par exemple dans ceux qui se rencontrent au contact du gypse ; dans ce cas, on doserait l'acide sulfurique au moment où l'on ajoute de l'acide nitrique dans le chlorhydrate d'ammoniaque ; quelques gouttes de nitrate de baryte précipitent l'acide sulfurique.

On modifie, dans ce cas, le reste de l'analyse comme suit : On évapore à sec, on ajoute de l'acide oxalique et l'on calcine. On reprend par l'eau qui dissout les carbonates de potasse et de soude ; le résidu est traité par l'acide sulfurique qui dissout le fer, le manganèse et la magnésie. On évapore à sec, le fer se transforme en sulfate de protoxyde, on calcine le mélange des sulfates jusqu'à cessation de perte de poids et l'on reprend par l'eau qui laisse le protoxyde de fer, qu'on pèse.

Dans la liqueur on verse un peu de chlorhydrate d'ammoniaque qui précipite le manganèse, que l'on ramène à l'état de sulfate et qu'on pèse ; on a ainsi le manganèse et le fer ; en retranchant leur poids du poids primitif de la matière, on a le sulfate de magnésie ; on vérifie d'ailleurs tous les dosages par les méthodes déjà indiquées.

149. — Examen de l'argile et de la matière étrangère autre que les carbonates. — Le résidu resté sur le filtre après la séparation des chlorures est repris ; on doit y chercher : 1° la pyrite ; 2° les silicates. La première chose à faire est de peser la matière. Pour cela, on dessèche doucement le filtre et son contenu, à 50° au plus. On détache avec précaution, à l'aide d'un pinceau, toute la matière non adhérente au filtre et on l'introduit dans un creuset de platine. On brûle le filtre sur le couvercle du creuset et l'on pèse le tout. On a ainsi le poids total de la matière argileuse ou siliceuse dans l'état où elle se trouvait dans le calcaire, sauf la petite quantité de matière brûlée sur le couvercle du creuset. On introduit le tout dans un matras contenant de l'acide hypochloreux. La pyrite se dissout, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès de réactif, on ajoute de l'eau et l'on décante : la liqueur, additionnée d'acide nitrique, est traitée par le nitrate de baryte, le sulfate de baryte est pesé après calcination. Le taux de pyrite est ainsi connu.

Pour doser les silicates, on reprend la matière traitée par l'acide hypochloreux, on la lave complètement et on l'introduit dans une capsule de platine où l'on verse ensuite de l'acide fluorhydrique. On évapore, tout se dissout; on ajoute un peu d'acide sulfurique, et l'on évapore de nouveau pour chasser l'acide fluosilicique qui est ainsi complètement expulsé. On reprend les sulfates par l'eau, et après avoir fait bouillir la liqueur avec de l'ammoniaque en excès, on traite par l'oxalate d'ammoniaque pour éliminer la chaux.

La matière évaporée à sec et calcinée ne doit pas donner de résidu, sinon elle contient des alcalis et de la magnésie à l'état de sulfates. On les ramène alors, au moyen du nitrate de baryte, à l'état de nitrates, puis, à l'aide d'acide oxalique on les transforme en oxalates et en carbonates et l'on sépare la magnésie et les alcalis par les procédés décrits.

On a ainsi tous les éléments nécessaires à la détermination des matières contenues dans un calcaire. Il ne reste plus qu'à calculer sa composition.

150. — Dosage de l'acide carbonique dans les calcaires. — La présence d'eau et de matières volatiles telles que le bitume, s'oppose au dosage de l'acide carbonique par calcination; il faut, si l'on veut connaître exactement la proportion de ce gaz contenu dans un calcaire, procéder à un dosage direct, par pesée. La méthode décrite § 50 est celle à laquelle je donne la préférence. La figure 24 représente l'appareil de Schloesing décrit pages 63 à 68.

On prend 2 à 3 grammes du calcaire finement pulvérisé et exactement pesé. On remplit le ballon B à moitié avec de l'eau pure que l'on porte à l'ébullition. On ferme le T puis on laisse refroidir le ballon en le plaçant dans l'eau. On rend alors de l'air privé d'acide carbonique par

Fig. 24. — Appareil pour le dosage de l'acide carbonique dans les calcaires.

son passage à travers l'éprouvette remplie de ponce potassée : on enlève le T, on introduit le carbonate, on referme promptement et l'on met le ballon en communication avec les tubes t, t', t'' , et avec l'aspirateur; on introduit peu à peu, à l'aide du robinet en verre, l'acide sulfurique destiné à décomposer le carbonate et l'on chauffe en observant toutes les précautions indiquées pages 65 à 67.

C. — ANALYSE DE LA CHAUX DESTINÉE AU CHAULAGE.

151. — Dosage de la chaux libre. — Les dosages de l'eau, de l'acide carbonique et du résidu insoluble dans les acides se font d'après les méthodes précédemment décrites.

Voici le seul moyen connu pour déterminer la chaux libre, dans une chaux brute.

On prend la chaux cuite qu'on broie rapidement si elle est frittée et qu'on réduit en poudre très-fine si elle est fondue (mauvaises conditions pour l'emploi agricole). On pèse rapidement 2 à 3 grammes de la poudre bien homogène et on les introduit dans un flacon d'une capacité de 150 à 200 centimètres cubes. D'autre part, on prépare une solution, moyennement concentrée, de nitrate d'ammoniaque dans l'eau; on la fait bouillir pendant longtemps pour chasser tout l'acide carbonique qu'elle peut contenir, puis on introduit la liqueur encore chaude dans le flacon, qu'on ferme avec un bon bouchon de liège. On agite le mélange pendant quelques minutes de manière à faire réagir le nitrate d'ammoniaque sur la chaux et l'on prolonge ensuite, plus ou moins, le contact des matières, suivant l'état d'agrégation de la substance. Le précipité doit toujours être plus ou moins gélatineux. On laisse déposer; on décante rapidement avec un siphon et l'on remplit le

flacon avec de l'eau bouillie. On décante de nouveau et l'on répète cette opération jusqu'à ce que tout le nitrate de chaux ammoniacal étant enlevé, on puisse sans inconvénient jeter sur un filtre le résidu de l'attaque par le nitrate d'ammoniaque. On lave encore le résidu à l'eau distillée chaude. Puis on verse dans le liquide filtré de l'oxalate d'ammoniaque en excès. Toutes ces opérations doivent être faites, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, afin d'éviter que l'acide carbonique de l'atmosphère, se combinant avec l'ammoniaque de la dissolution, ne donne avec la chaux, du carbonate qui se mélangerait au silicate. D'un autre côté, il faut éviter de trop prolonger les lavages, parce que les silicates de chaux, formés au contact, d'un excès de base, se décomposent assez facilement par l'eau pour qu'on puisse craindre l'action de ce liquide sur ces matières. Enfin il faut avoir soin de traiter immédiatement par l'oxalate d'ammoniaque toutes les eaux de lavage, de peur que le carbonate d'ammoniaque qui pourrait se former ne donne des cristaux très-durs de carbonate de chaux, qui adhèrent aux vases et qu'on ne peut en détacher qu'avec l'intervention d'un acide.

Le poids du résidu de l'oxalate de chaux calciné fait connaître le taux de la chaux vive.

Si l'on veut pousser plus loin l'analyse, on dose la magnésie et les alcalis par les méthodes précédemment décrites. Quant au silicate restant sur le filtre, il est soluble dans les acides, où il se prend en gelée, et s'analyse par le procédé décrit à l'article *matières silicatées*.

D. — ANALYSE DES ÉCUMES DE DÉFÉCATION.

152. — **Dosage de l'eau et de la chaux.** — Dans les régions où les sucreries ont pris un grand développement, les usines offrent à l'agriculture, sous le nom d'é-

cume ou boue de défécation, des produits de composition variable renfermant de la chaux, un peu d'acide phosphorique, de potasse et des matières azotées.

L'analyse de ces écumes se fait de la manière suivante :

On prend 50^{gr} de matière qu'on dessèche à 110°. La perte de poids correspond à l'eau.

10 grammes de la matière sèche correspondant, suivant les cas, à 20 ou 30 grammes d'écume fraîche, sont traités par l'acide nitrique et la liqueur, après filtration, étendue à 250 centimètres cubes. Dans 25 centimètres cubes, on dose la chaux par l'oxalate d'ammoniaque avec toutes les précautions indiquées précédemment.

153. — Dosage de l'acide phosphorique. — On réduit au cinquième environ de leur volume 50 centimètres cubes de la dissolution et l'on précipite l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque (v. § 67) en présence d'un excès d'acide nitrique. On dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

154. — Dosage de la potasse. — 50 centimètres cubes de liqueur débarrassée de la chaux, du fer et de l'alumine, sont concentrés et la potasse dosée soit par le chlorure de platine, soit par le perchlorate d'ammoniaque.

155. — Dosage de l'azote. — 2 grammes de matière sèche, finement broyée, sont mélangés à de la chaux sodée pure et l'azote dosé par la méthode de Will et Varrentrapp (§ 27).

E. — ANALYSE D'UNE MARNE.

156. — Les marnes tirent, en grande partie, leur valeur comme amendement, de la quantité de carbonate de chaux qu'elles renferment. On peut donc, dans la plupart des cas, se contenter de déterminer les quantités d'acide car-

bonique et de chaux contenues dans l'échantillon à examiner. On aura recours pour ces déterminations aux procédés décrits plus haut. — Si l'on veut faire l'analyse complète de la marne, on suivra exactement la méthode indiquée pour l'analyse des calcaires et des argiles. — Suivant les cas particuliers qui se présenteront, on pourra se borner à certains dosages ou faire l'analyse complète; Les méthodes auxquelles je renvoie fourniront toutes les indications qu'on peut désirer sur la composition élémentaire ou immédiate des marnes.

VII. — RECHERCHE DES PRINCIPES NUISIBLES A LA FERTILITÉ DES SOLS.

157. — **Causes de stérilité du sol.** — Les sols peuvent être stériles par des causes très-différentes; l'état physique et la nature chimique des terrains les embrassent presque toutes. Je n'ai à m'occuper ici que des conditions chimiques de la stérilité. Elles peuvent être de deux ordres inverses : ou bien la couche arable manque de certains principes indispensables au développement des plantes : chaux, potasse, acide phosphorique, matières azotées, ou bien il s'y trouve des substances dangereuses pour le végétal, soit par leur trop grande abondance, soit par elles-mêmes.

L'analyse du sol faite avec soin, d'après les méthodes décrites au commencement de ce chapitre, fera connaître l'insuffisance du sol en principes nutritifs; je n'y reviendrai pas et je me bornerai à examiner la seconde partie de la question.

On sait qu'un excès de principes nutritifs immédiatement assimilables nuit à la végétation, au point de rendre le sol entièrement stérile, comme le montrent certaines

régions de la Hongrie, de l'Inde, etc., où la présence d'un excès de nitrates amène l'infécondité de la terre.

Les cas qui se présentent le plus fréquemment à l'examen du chimiste sont la présence dans le sol : 1° de matières acides d'origine organique (terrains tourbeux, sols de bruyères, etc.); 2° du sel marin au delà d'une certaine dose; 3° de sels de protoxyde de fer; 4° du sulfure de fer. Je vais successivement indiquer les constatations à faire dans chacun de ces cas.

158. — **Acidité du sol et sels de protoxyde de fer.** — Lorsqu'on épuise à froid certaines terres par l'eau distillée, on obtient un liquide acide qui rougit manifestement la teinture de tournesol. Si le sol à analyser, signalé comme peu ou pas fertile, fournit un semblable liquide, la cause de sa stérilité est très-certainement le résultat de cette acidité. Il y a lieu de rechercher si, aux acides provenant de la décomposition de détritrus organiques, ne s'ajoute pas la présence de sulfate de protoxyde de fer. Il suffit pour cela d'évaporer, à sec, le liquide provenant de l'épuisement du sol par l'eau distillée, de calciner le résidu et d'y chercher par la méthode ordinaire la présence du sulfate de fer. Le chaulage à haute dose, le marnage, l'emploi des sels de Stassfurt, sels de potasse, cendres, etc., sont les remèdes à conseiller aux propriétaires de semblables terrains.

159. — **Sel marin.** — Les belles recherches de Völcker⁽¹⁾, entièrement confirmées par les nombreuses analyses de sols situés dans les environs des salines de l'Est, ont montré que dès que le taux du sel marin dépasse 0^{gr},1 pour 100 grammes de terre, le sol devient entièrement et promptement stérile.

(1) *On same Causes of improductiveness of soils.* — Journal de la Soc. roy. d'Agr. d'Angleterre, 1865.

Pour doser le sel je procède de la manière suivante : 50 grammes de terre placés dans l'appareil de Schlœsing

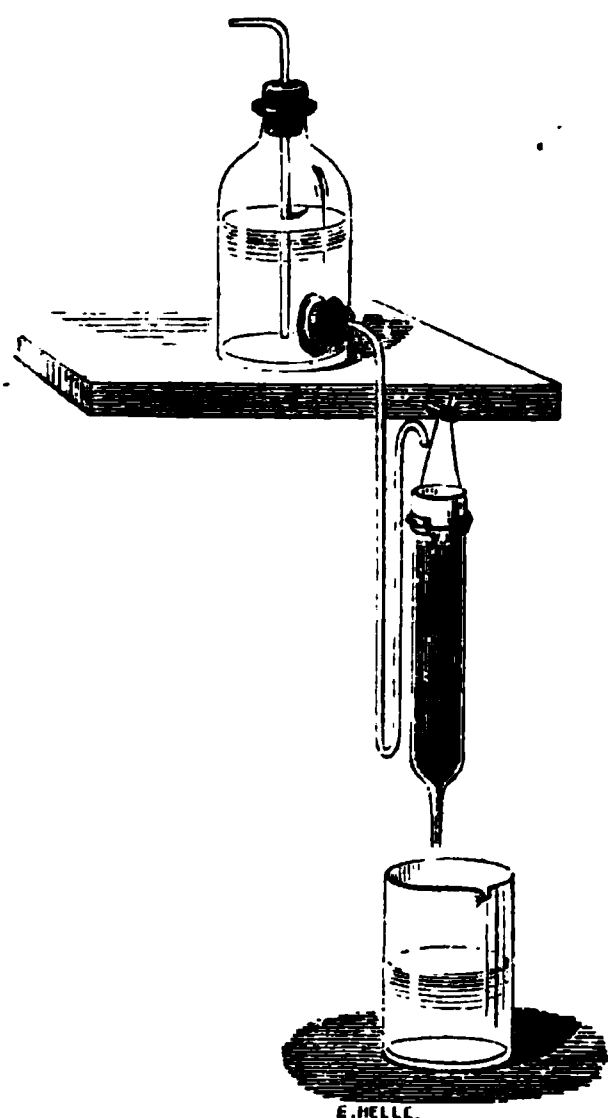


Fig. 25.

Dosage du sel dans le sol.

(fig. 25) sont épuisés par 200 à 250 centimètres d'eau distillée s'écoulant très-lentement sur le sol ; la liqueur est mesurée exactement ; on en prend 50 centimètres cubes, on y verse quelques gouttes de prussiate jaune de potasse et l'on dose le chlore par une liqueur titrée d'azotate d'argent correspondant à 0^{gr},002 à 0^{gr},003 de chlore par centimètre cube. Il faut avoir soin d'aciduler préalablement l'eau du sol avec l'acide nitrique, avant d'y verser la liqueur d'argent.

160. — Sulfure de fer.

— Certains sols argileux, appartenant notamment aux couches des argiles bleues du lias, renferment parfois des quantités suffisantes de pyrite pour amener leur stérilité jusqu'après transformation du sulfure en sulfate, par le contact prolongé de l'air. Après avoir traité la terre par l'acide nitrique étendu pour détruire tous les carbonates, on introduit le résidu lavé dans un flacon, on l'attaque par l'acide hypochloreux et l'on y dose le soufre comme cela a été dit plus haut (v. § 136). Dans les terrains qui renferment des sels de protoxyde de fer ou du sulfure de ce métal, les labours profonds doivent être conduits avec beaucoup d'attention et le défonçage doit, la plupart du temps, être préféré au labour profond.

VIII. — ANALYSE DES EAUX.

161. — **Méthode générale.** — Dans les laboratoires agricoles on a fréquemment à analyser des eaux de sources, de puits ou de rivières servant à l'alimentation de l'homme ou du bétail; des eaux de drainage ou d'irrigation. Je commencerai par donner les procédés qui permettent de séparer exactement les principes communs à toutes les eaux naturelles, je ferai ensuite connaître quelques dosages spéciaux qui peuvent se présenter.

La méthode que je vais indiquer est applicable à toutes les eaux.

Dans l'analyse d'une eau, on a à envisager deux choses : la détermination des éléments gazeux qu'elle tient en dissolution et la détermination des matières solides; on évalue toujours la proportion d'eau pure, par différence.

Cela posé, on peut avoir affaire à des eaux sulfureuses (filtrations de fosses d'aisances, de fosses à purin, etc.), ou bien à des eaux non sulfureuses; l'odorat suffira seul pour renseigner complètement sur celle de ces deux classes à laquelle appartiendra l'eau à analyser.

A. — ANALYSE DES GAZ.

162. — **Dosage des gaz.** — *Premier cas.* — *Eaux non sulfureuses.* — On prend un ballon de 2 à 2 litres et demi; on le tare, puis on le remplit avec l'eau à analyser; toutefois, si l'eau laisse dégager, à la température ordinaire, le gaz qu'elle tient en dissolution, il faut opérer avec la bouteille qui contient l'eau. Nous reviendrons plus loin sur les précautions qu'on doit alors observer. On remplit exactement le ballon, jusqu'au ras du col, et l'on introduit

le bouchon, muni d'un tube de dégagement relié à un tube en caoutchouc, de manière à chasser l'excès d'eau jusqu'à l'extrémité du tube abducteur. On pèse le ballon dont on connaît la tare, et l'on détermine par différence la quantité d'eau soumise à l'analyse. On place le ballon sur le feu et l'on proportionne la chaleur à la vitesse de dégagement du gaz. Sous l'influence de la chaleur l'eau se dilate; elle arrive à la partie supérieure de l'éprouvette par le tube en caoutchouc et l'air ne tarde pas à se dégager. On fait en sorte que l'eau du ballon bouille très-rapidement et pendant assez longtemps, pour que l'eau de l'éprouvette entre elle-même en ébullition et sorte presque complètement de l'éprouvette. Il faut prolonger l'expérience pendant un temps assez long, pour plusieurs motifs : d'abord parce que les dernières portions d'acide carbonique ne se dégagent de l'eau qu'avec beaucoup de lenteur; ensuite parce que l'eau de l'éprouvette peut absorber de l'acide carbonique : enfin, parce que cette absorption d'acide carbonique pourrait surtout avoir lieu pendant le refroidissement de l'eau que contient l'éprouvette.

Si l'on a à analyser une eau gazeuse, nous avons dit qu'il faut employer, pour chauffer l'eau, la bouteille qui la renferme; pour mettre cette eau en communication avec l'éprouvette destinée à recueillir les gaz, on se sert d'un tire-bouchon creux muni d'un syphon à robinet auquel on adapte également un tube en caoutchouc; ces tubes flexibles doivent être préférés aux tubes en verre, parce qu'il est beaucoup plus facile de les retirer de dessous l'éprouvette après l'opération. Il est bien entendu que le tire-bouchon ne doit pas plonger dans l'eau contenue dans la bouteille. Pour pouvoir déterminer la quantité d'eau soumise dans ce cas à l'analyse, on trace un trait au point d'affleurement du liquide et l'on jauge le vase après l'expérience.

Lorsque l'éprouvette est complètement refroidie, on

mesure, sur l'eau, le volume du gaz qu'elle contient; puis on porte l'éprouvette sur la cuve à mercure, en ayant soin de l'agiter de manière à chasser presque toute l'eau qu'elle renferme; on y fait alors arriver un fragment de potasse; on agite vivement; on laisse à la potasse le temps de réagir sur le gaz et l'on reporte l'éprouvette sur la cuve à eau. La différence des deux volumes, ainsi mesurés, correspond au volume d'acide carbonique que contenait l'eau soumise à l'examen.

On peut aussi doser directement l'acide carbonique par la méthode indiquée pages 65 et suivantes, § 50.

Pour doser l'oxygène on peut avoir recours à plusieurs procédés : je fais d'ordinaire usage de préférence du protochlorure de cuivre ammoniacal. Ce composé absorbe l'oxygène aussi facilement que la potasse s'empare de l'acide carbonique, le résidu gazeux laissé par le protochlorure de cuivre est de l'azote. On fait ensuite les corrections relatives à la pression et à la température:

Deuxième cas. — Eaux sulfureuses. — Dans les eaux chargées d'acide sulfhydrique, on ne peut avoir à doser, en outre de ce gaz, que de l'azote et de l'acide carbonique, attendu que l'oxygène disparaît en présence de l'acide sulfhydrique. L'analyse des gaz tenus en dissolution, dans une eau sulfureuse, comprend donc deux expériences : l'une, destinée au dosage de l'azote et de l'acide carbonique, se conduit exactement comme nous venons de le dire à propos des eaux non sulfureuses; il faut seulement avoir soin de placer un peu d'acétate de plomb sur le mercure. On doit employer le vase même dans lequel l'eau a été recueillie, en indiquant, par un trait fait avec une lime, la hauteur de l'eau dans la bouteille qu'on jauge après l'analyse.

163. — **Dosage de l'acide sulfhydrique libre et combiné.** — La bouteille qui contient l'eau n'étant pas dé-

bouchée, on perce avec précaution dans le bouchon un trou par lequel on introduit un tube abducteur qui ne doit pas plonger dans le liquide ; par un second trou, on fait arriver un tube droit qui descend jusqu'à la partie inférieure de la bouteille. On met le tube droit en communication avec un appareil à hydrogène ; le tube courbe est relié à un tube à boules de Liebig rempli d'acétate acide de plomb et taré ; après le tube à boules, on place un tube de Will et Varentrapp contenant une dissolution de chlorure de baryum ammoniacal : on connaît également le poids de ce tube. L'appareil étant ainsi disposé, on fait passer de l'hydrogène dans la bouteille pendant quelque temps ; puis, à l'aide d'un bain-marie, on porte l'eau à la température de 100° en maintenant le courant d'hydrogène. Quand on voit que l'acétate de plomb ne se colore plus par le passage du gaz, on arrête l'opération et l'on remplace le tube à acétate par un second tube contenant de l'acétate de plomb n'ayant pas encore servi, et rendu acide, comme le premier, par l'acide acétique. On pèse le premier tube à acétate ; l'augmentation de poids correspond à l'acide sulfhydrique libre. Le second tube va servir au dosage de l'acide sulfhydrique combiné. Pour effectuer ce second dosage, on enlève l'appareil à hydrogène ; on pèse alors le tube à chlorure de baryum ammoniacal ; l'augmentation de poids qu'il a subie correspond à l'acide carbonique libre également chassé par l'hydrogène ; on remet le tube à chlorure à la suite du nouveau tube à acétate de plomb. On verse alors, par le tube droit, de l'acide acétique pur, qui met en liberté les acides sulfhydrique et carbonique existant dans l'eau à l'état de combinaison. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on pèse le tube de Will et Varentrapp ; le poids final indique la quantité d'acide carbonique libre et combiné que renfermait l'eau ; en retranchant de ce dernier poids le poids trouvé lors de la

première pesée, on a la quantité d'acide carbonique en combinaison avec les bases. On recueille sur un filtre le sulfure de plomb formé; quelquefois il adhère assez au tube à boules pour qu'on ne puisse pas le retirer. Dans ce cas, il suffit de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour le faire passer à l'état de chlorure, qu'on recueille dans un creuset de porcelaine; on évapore à siccité après avoir ajouté un peu d'acide sulfurique; on réunit dans le même vase le sulfure de plomb et son filtre, et l'on calcine le tout, après l'avoir humecté avec l'acide sulfurique et quelques gouttes d'acide nitrique. La quantité d'acide sulfhydrique ainsi dosé est représentée en poids par les $\frac{17}{120}$ du sulfate de plomb obtenu.

On peut, dans la plupart des cas, se contenter de déterminer la quantité de soufre (HS ou sulfures alcalins) contenue dans une eau, à l'aide d'une solution titrée d'iode et de l'amidon. (Méthode sulfhydrométrique.)

B. — ANALYSE DES MATIÈRES SOLIDES.

164. — Analyse sommaire. — Un premier essai à faire sur les eaux consiste à déterminer d'une manière approximative les matières qui entrent dans leur composition.

La plupart du temps, l'analyse sommaire, dont nous allons nous occuper, suffira pour faire connaître si une eau est potable, si elle peut être employée à l'alimentation des chaudières à vapeur et si elle est de nature à laisser des dépôts incrustants dans les tuyaux de conduite. Nous entrerons donc dans quelques détails à ce sujet. Il est utile de rappeler que tous les réactifs dont on fera usage doivent être d'une pureté irréprochable; la précision dans les analyses d'eaux est indispensable, puisque la vérification par les formules fait ici complètement défaut.

Pour faire l'analyse sommaire, on introduit, dans un ballon de verre, un demi-litre d'eau qu'on porte à l'ébullition pendant une heure environ. Au bout de ce temps, les gaz étant expulsés, on peut être certain que les matières tenues en dissolution par l'acide carbonique se sont déposées. On décante alors avec précaution; cette opération ne présente aucune difficulté, le carbonate de chaux cristallisé en petits rhomboèdres se séparant très-facilement. On recueille le précipité sur un filtre, on le dessèche, puis on le détache autant que possible du filtre, qu'on brûle à part et dont on ajoute les cendres au résidu. On humecte le tout à l'aide de quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, on dessèche et l'on calcine à 300° environ.

Ce résidu constitue le premier dépôt : il consiste essentiellement en carbonate de chaux, oxyde de fer et silicé, et renferme en outre, quelquefois, un peu de magnésie. On arrive aisément, à l'aide de quelques gouttes d'acide azotique et d'ammoniaque employées successivement, à estimer à peu près la proportion de matières, étrangères au carbonate de chaux, qu'il peut renfermer. Le poids de ce premier dépôt est important à connaître en ce qu'il donne immédiatement la richesse de l'eau en matières incrustantes pouvant obstruer les canaux de conduite des eaux.

On évapore ensuite à siccité le reste du demi-litre d'eau dans une capsule de platine tarée; il faut avoir soin d'effectuer la dernière partie de l'évaporation de l'eau au bain-marie; on pèse la capsule et le résidu, ce qui donne le poids du deuxième et du troisième dépôt réunis; on lave ensuite convenablement le résidu avec de l'eau contenant un tiers de son volume d'alcool à 40°; on pèse de nouveau : la différence de poids correspond au chiffre des sels solubles dans l'eau.

Le deuxième dépôt consiste essentiellement en sulfate

de chaux et alumine. Le sulfate de chaux est, comme on le sait, peu soluble dans l'eau à la pression ordinaire; il est complètement insoluble dans ce liquide sous la pression de 3 à 4 atmosphères; c'est lui qui constitue les incrustations des machines à vapeur. Lorsque le deuxième dépôt, traité par l'acide azotique, ne laisse pas de résidu appréciable, cela indique qu'il ne contient pas de silice. On neutralise par l'ammoniaque, ce qui occasionne un précipité, lorsque l'eau renferme de l'alumine et de l'oxyde de fer. L'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum servent ensuite à déceler la présence du sulfate de chaux.

L'action des réactifs sur la dissolution du troisième dépôt (sels solubles) y fait reconnaître la présence du chlore, de l'acide sulfurique, de la magnésie, de la potasse, de la soude, etc. Ainsi que nous l'indiquons plus haut, l'analyse sommaire suffit toujours pour apprécier la valeur d'une eau au point de vue de son emploi dans l'économie domestique ou dans l'industrie. On sait que pour qu'une eau soit potable il faut, outre certaines conditions, qu'elle renferme au moins 150 milligrammes environ de carbonate de chaux par litre. Une eau qui contient 250 milligrammes de ce sel par litre est incrustante; il faut, de plus, qu'il y existe une certaine quantité de silice, surtout si on la destine aux usages de l'agriculture. Enfin il faut que le deuxième dépôt (sels insolubles, sulfate de chaux) soit très-faible et presque exclusivement composé de silice.

165. — **Analyse complète.** — L'analyse complète d'une eau doit se faire en suivant la même marche que pour l'analyse sommaire; seulement, au lieu d'opérer sur 1/2 litre, il faut opérer sur 10 litres d'eau et faire l'analyse quantitative des dépôts.

On introduit 10 litres d'eau dans un ballon de 12 litres environ, puis on fait bouillir cette eau pendant à peu près

trois quarts d'heure. Au bout de ce temps, on retire le feu et on laisse refroidir, en ayant soin de donner au vase une inclinaison telle, qu'on puisse ensuite décantier l'eau sans l'agiter. Après refroidissement complet du liquide, on trouve un dépôt souvent très-considérable qui se sépare de l'eau avec une extrême facilité. On décante alors, peu à peu, cette eau dans une grande capsule de platine tarée qu'on chauffe sur le bain de sable : il faut que l'évaporation se fasse rapidement et sans que le liquide entre en ébullition. Dans ce but on enterre la capsule de platine dans le bain de sable, qui doit être muni d'un bon tirage.

Quand on a évaporé ainsi toute l'eau du ballon, on recueille le dépôt sur un petit filtre ; puis on verse dans le ballon un peu d'eau distillée, et, à l'aide d'un petit balai de fils de platine, on détache autant que possible la partie du dépôt qui adhère au vase. En général, on ne parvient pas, par ce moyen mécanique, à enlever la totalité du dépôt ; on y réussit complètement en versant dans le ballon une petite quantité d'acide acétique, qu'on agite en tous sens afin de laver les parois du vase. On réunit l'acétate de chaux et les eaux de lavage dans un creuset de platine taré ; on évapore à siccité, et l'on calcine afin de se débarrasser du charbon. On ajoute ensuite au résidu ainsi obtenu tout ce qu'on peut détacher du filtre sur lequel on a recueilli le dépôt ; on brûle le filtre sur le couvercle du creuset, on le calcine, puis on le mouille avec une goutte de carbonate d'ammoniaque, afin de transformer la chaux en carbonate. On ajoute le résidu à la matière qui se trouve dans le creuset, on chauffe le tout à 150° pour chasser l'eau hygrométrique, et l'on pèse. On a ainsi le poids du *premier dépôt*.

Revenons maintenant à l'évaporation de l'eau dans la grande capsule de platine tarée. Lorsque l'évaporation touche à sa fin, on achève l'opération au bain-marie afin

d'éviter les projections. On pèse ensuite le résidu, et l'augmentation du poids de la capsule donne le poids du deuxième et du troisième dépôt. On reprend alors par l'eau alcoolisée ($\frac{1}{3}$ d'alcool à 40°), on lave avec précaution, en chauffant au bain-marie. On évapore autant que possible à siccité, et l'on pèse de nouveau. Cette dernière pesée donne le poids du deuxième dépôt, et la différence correspond au poids du troisième dépôt constitué par les sels solubles.

Il nous reste maintenant à décrire les procédés analytiques à l'aide desquels on peut doser les matières qui constituent les divers dépôts.

166. — Analyse du premier dépôt. — On commence par chauffer fortement le premier dépôt pour ramener le carbonate de chaux à l'état de chaux vive. On pèse le résidu et l'on note la perte de poids, qui fournit une indication utile sur la quantité de carbonates que contient la masse. Ce premier dépôt peut contenir :

Silice,	Chaux,
Alumine,	Magnésie.
Sesquioxyde de fer,	

On traite le résidu par l'acide nitrique pur ; on évapore à siccité, on élève ensuite progressivement la température jusqu'à 200 ou 250° sur le bain de sable, et l'on maintient la capsule à cette température jusqu'à ce qu'une baguette plongée dans l'ammoniaque, et placée au-dessus de la capsule, ne décèle plus de dégagement d'acide nitrique. On peut pousser, sans inconvénient, la calcination jusqu'au point où les vapeurs nitreuses commencent à se former. On a alors dans la capsule :

Silice,	Nitrate de chaux,
Alumine hydratée,	Nitrate de magnésie,
Sesquioxyde de fer,	Sous-nitrate de magnésie.

167. — Dosage de la silice. — On humecte alors la masse avec du nitrate d'ammoniaque concentré, on chauffe et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs ammoniacales. Le dégagement d'ammoniaque est ordinairement proportionnel à la quantité de sous-nitrate de magnésie qui s'est formé. On ajoute ensuite de l'eau distillée, et on laisse digérer à une douce chaleur. Dans le cas où le nitrate d'ammoniaque n'aurait pas donné lieu à un dégagement sensible de vapeurs ammoniacales, il faudrait ajouter de l'eau chaude, agiter le mélange et y verser une goutte d'ammoniaque peu concentrée. L'ammoniaque ne doit occasionner aucun trouble dans la liqueur, et, de plus, son odeur doit rester manifeste, ce qui montre que la calcination des nitrates a été convenablement conduite, et qu'il n'y a pas trace d'alumine ni de fer en dissolution. On porte alors lentement la liqueur à l'ébullition, puis on décante avec précaution sur un filtre, et on lave plusieurs fois le résidu dans la capsule, avec de l'eau bouillante. Quand le lavage est complet, on reprend le résidu de silice, d'oxydes de fer et d'aluminium par l'acide nitrique qui dissout ces derniers ⁽¹⁾; on lave à plusieurs reprises, on dessèche et on calcine la silice avec le filtre qui a pu retenir quelques parcelles de silice entraînées dans la décantation. On pèse la capsule; son augmentation de poids donne le chiffre de la silice.

168. — Séparation et dosage de l'alumine et du sesquioxyde de fer. — On évapore à siccité, dans un creuset de platine taré, le mélange de nitrates de fer et

(¹) S'il se trouvait de l'oxyde de manganèse mélangé à l'oxyde de fer, l'acide nitrique le laisserait inattaqué; on le séparerait ensuite de la silice, au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide oxalo-nitrique. On décante, on lave, on évapore le résidu à siccité, on calcine et l'on pèse. Par différence, on a le manganèse.

d'alumine; on calcine et on pèse. On détache ensuite, autant que possible, le résidu du creuset de platine, et l'on introduit la matière dans une petite nacelle de platine préalablement tarée. On pèse le tout : ce qui fait connaître la fraction des oxydes sur laquelle on opérera. On place ensuite la nacelle sur une lame de platine, qui sert de chariot et qu'on glisse dans un tube de porcelaine ou de platine aussi étroit que possible, que l'on incline assez fortement

Fig. 26.

Appareil pour la séparation du fer et de l'alumine.

dans un petit fourneau à reverbère ordinaire, si le tube est en porcelaine, et que l'on chauffe au gaz si l'on emploie un tube en platine. On relie le tube à un appareil à hydrogène; on fait passer un courant de ce gaz sec, puis on chauffe le tube; quand il est bien rouge, on remplace le courant d'hydrogène par un courant rapide d'acide chlorhydrique gazeux, et on laisse refroidir complètement l'appareil. Après refroidissement, on chasse l'acide chlorhy-

drique par un courant d'hydrogène; on retire la nacelle, on la calcine et on la pèse. La perte de poids correspond à l'oxyde de fer. L'alumine, comme on le sait, existe en très-petite quantité dans toutes les eaux; il faut seulement se garder de confondre avec elle le phosphate de chaux. L'addition de molybdate d'ammoniaque dans le résidu, repris par l'acide nitrique, indiquera si l'alumine est, ou non, exempte de phosphate.

169. — Séparation de la chaux et de la magnésie.

— Ces bases existent à l'état de nitrates dans la dissolution. On traite la liqueur qui est neutre et doit être assez étendue, par l'oxalate d'ammoniaque; au bout de sept à huit heures, l'oxalate de chaux s'est complètement précipité. On décante, on sépare l'oxalate, on le calcine jusqu'à cessation de perte, et on pèse la chaux à l'état de chaux vive.

On évapore ensuite la liqueur, et on chauffe modérément le résidu pour volatiliser les sels ammoniacaux. Lorsqu'il ne reste plus que les nitrates fixes, on met un peu d'eau, puis un excès d'acide oxalique cristallisé pur. Pendant l'évaporation, l'acide nitrique se dégage, et même à la fin on voit l'acide oxalique se sublimer sur les parois du vase. On décompose les oxalates au moyen d'une lampe à alcool. On calcine et on pèse la magnésie. Quand on l'a pesée, on la dissout à chaud dans le nitrate d'ammoniaque un peu concentré. On retrouve quelquefois des traces de manganèse qui accompagnaient la magnésie.

170. — Analyse du deuxième dépôt. — On a pesé le deuxième dépôt dans la grande capsule de platine qui a servi à l'évaporation de l'eau; mais il ne faudrait pas continuer l'analyse dans ce vase. Après avoir pesé le dépôt, dont il est important de connaître le poids en raison des propriétés incrustantes du sulfate de chaux, on détache avec soin tout ce qu'on peut enlever de la capsule de platine, on

met à part cette matière, puis on lave la capsule avec de l'acide acétique ; on évapore le liquide ainsi obtenu, et on calcine le résidu préalablement humecté avec du carbonate d'ammoniaque. On ajoute ce qu'on avait mis à part, et on pèse le tout après avoir séché à 100° environ, sur le bain de sable. On calcine ensuite fortement afin de chasser les matières volatiles, qui consistent essentiellement en eau et acide carbonique, provenant des carbonates de chaux et de magnésie.

Le deuxième dépôt peut contenir :

	Silice,	Sulfate de chaux,
	Sesquioxyde de fer,	Carbonate de chaux,
Très-rarement	(Alumine,	Carbonate de magnésie.
	(Phosphate de chaux,	

Après la calcination, on traite le résidu par l'acide nitrique pur, et l'on évapore à siccité ; on reprend, comme nous l'avons indiqué plus haut, par l'azotate d'ammoniaque ; il faut avoir soin de laver longtemps, parce que le sulfate de chaux se dissout très-lentement. Le résidu qui est dans la capsule se compose de :

Silice,
Alumine,
Sesquioxyde de fer,

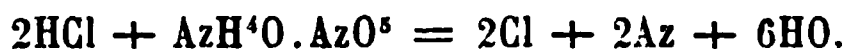
qu'on sépare par les méthodes indiquées plus haut. La liqueur filtrée renferme :

Nitrate de chaux,
Nitrate de magnésie,
Sulfate de chaux.

171. — Dosage de la chaux et de l'acide sulfurique. — On traite la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque, en ayant bien soin de n'ajouter qu'un très-petit excès d'oxalate en sus de la quantité nécessaire pour opérer la précipitation complète de la chaux. On sépare la chaux avec les

précautions ordinaires. On ajoute ensuite à la liqueur une quantité d'acide chlorhydrique relativement considérable, puis on verse, goutte à goutte, de l'azotate de baryte jusqu'à précipitation complète de l'acide sulfurique. On fait ensuite digérer le sulfate de baryte au bain-marie, pendant 10 heures environ. On décante alors la liqueur surnageante sur un filtre, en ayant soin d'éviter que le précipité aille sur le filtre; on lave à quatre ou cinq reprises au moins le sulfate de baryte, avec de l'eau chaude, en laissant reposer chaque fois la liqueur. Cela fait, on calcine avec soin le sulfate de baryte et le filtre, jusqu'à ce que ce dernier soit complètement brûlé; on pèse, puis on mouille le sulfate de baryte avec une goutte d'acide nitrique monohydraté et pur. On calcine de nouveau et l'on pèse; il ne doit pas y avoir de différence entre les poids obtenus dans ces deux pesées. On verse alors un peu d'eau dans le creuset où se trouve le sulfate de baryte; on lave trois ou quatre fois avec précaution, par décantation, on dessèche la matière, on calcine et l'on pèse de nouveau. Le sulfate de baryte ne doit pas avoir perdu de son poids; dans le cas où cette dernière pesée accuserait une perte, c'est le dernier poids trouvé qu'on considérerait comme exact.

La quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter, dans cette partie de l'analyse, doit être discutée avec soin; il faut en employer assez pour que le nitrate de baryte ne donne pas lieu à un précipité d'azotate de baryte, mais pas assez pour que l'acide ajouté ne soit pas entièrement détruit par le nitrate d'ammoniaque qui existe dans la liqueur. On peut représenter par l'équation suivante la réaction qui doit se produire :



172. — Dosage de la magnésie. — On évapore à siccité la liqueur séparée de la chaux et de l'acide sulfu-

rique, on place le résidu dans un creuset de platine, on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique, on évapore à siccité et l'on chauffe doucement, jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfurique ait disparu; on pèse la matière; on traite ensuite par l'eau bouillante, on lave convenablement et on calcine; la différence de poids correspond au sulfate de magnésie formé et donne, par conséquent, le poids de la magnésie.

173. — Analyse du troisième dépôt. — Le dosage des matières qui constituent le troisième dépôt est, sans contredit, la partie la plus délicate de l'analyse des eaux et celle qui demande le plus de soin de la part du chimiste. En effet, on ne connaît pas exactement le poids total de ce dépôt, attendu qu'on ne l'a desséché qu'à 100° et qu'il renferme souvent des matières déliquescentes qui retiennent de l'eau à cette température ou qui se décomposeraient si l'on continuait à chauffer (chlorure de magnésium par exemple), ce qui empêche de pousser plus loin la dessiccation. En second lieu, ce dépôt renferme des matières organiques dont il est difficile, sinon impossible, de tenir compte quantitativement. Enfin il contient de l'acide nitrique dont nous ne nous occuperons pas pour le moment; il faudra faire une recherche spéciale pour doser ce corps.

Le troisième dépôt peut contenir :

Sesquioxyde de fer (traces),	
Alumine,	
Chaux,	
Potasse,	} à l'état de nitrate, carbonate, chlorure ou sulfate ;
Soude,	
Magnésie,	
Chlore,	
Acide sulfurique,	
Acide nitrique,	
Acide carbonique	

On évapore doucement la liqueur, à siccité. On a soin de noter la couleur du dépôt, c'est un document important sur la teneur des eaux en matières organiques. On ajoute, avec le plus grand soin, au résidu quelques gouttes d'acide nitrique très-étendu, en observant attentivement s'il y a dégagement d'acide carbonique. La présence de l'acide carbonique dans le troisième dépôt est d'une importance extrême, parce qu'elle exclut d'une manière nécessaire la chaux et la magnésie; de plus, elle indique une nature d'eau toute spéciale, une eau chargée de bicarbonate de soude ou de potasse. Si dans le dépôt précédent, on a constaté l'existence du sulfate de chaux, on ne pourra pas avoir de bicarbonates dans le troisième dépôt, ces deux sels ne pouvant coexister dans une liqueur chargée d'acide carbonique.

174. — **Dosage du chlore.** — On verse alors de l'eau dans la capsule; on ajoute de l'acide azotique et du nitrate d'argent; on précipite ainsi le chlore à l'état de chlorure d'argent, qu'on lave avec soin à l'eau acidulée. Il faut autant que possible ménager les quantités d'acide qu'on introduit dans les liqueurs, afin de n'avoir pas trop de nitrate d'ammoniaque à décomposer. On dessèche le chlorure d'argent, on le calcine au bain de sable et on le pèse.

175. — **Dosage de l'acide sulfurique.** — On précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, en observant les précautions indiquées plus haut, tant pour la pesée du sulfate de baryte que pour la séparation de l'excès de nitrate employé.

176. — **Dosage de la chaux, du sesquioxyde de fer et de l'alumine.** — On sature la liqueur par l'ammoniaque; s'il y a du fer ou de l'alumine dans la liqueur, ce qui d'ailleurs est très-rare, l'ammoniaque les précipite et on leur fait subir le traitement rapporté précédemment. On verse ensuite de l'oxalate d'ammoniaque dans la li-

queur neutre et on laisse digérer le précipité pendant 7 à 8 heures. Quand il n'y a pas, dans le liquide, un grand excès d'ammoniaque, le précipité peut être composé d'oxalate de chaux, d'oxalate de baryte, d'oxalate d'argent et même d'argent métallique. On sépare alors le précipité par le filtre, on le calcine, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. On sait que le sulfate de chaux est soluble dans l'acide chlorhydrique; le sulfate de baryte, au contraire, est complètement insoluble dans ce réactif. Après une digestion un peu prolongée, on lave très-longtemps par décantation sur un filtre; on évapore, on calcine et l'on pèse le sulfate de chaux avec les précautions convenables en pareil cas.

177. — Dosage de la soude et de la potasse. — La liqueur filtrée et les eaux de lavage sont évaporées et le résidu calciné. Ce résidu renferme :

Argent,
Carbonate de baryte,
Magnésie,
Carbonate de potasse,
Carbonate de soude.

On reprend par l'eau qui dissout les carbonates de potasse et de soude. On place cette dissolution dans un verre à expérience et on la décompose par quelques gouttes d'acide chlorhydrique en évitant les projections. On évapore à siccité les chlorures ainsi obtenus, on en prend le poids; on les redissout dans l'eau et l'on traite la liqueur par le bichlorure de platine; on dose alors la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium. La soude peut être prise par différence, ou dosée à l'état de chlorure.

178. — Dosage de la magnésie. — On traite le résidu, qui contient de l'argent, du carbonate de baryte et

de la magnésie, par une petite quantité d'acide chlorhydrique; on évapore, on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique; on évapore de nouveau, on lave; le sulfate de magnésie qui se sépare seul, dans ces conditions, sert à évaluer la quantité de magnésie.

179. — **Dosage de l'ammoniaque.** — L'appareil représenté par la figure 27 permet de doser dans les eaux météoriques, de rivières, de puits, d'irrigation, sources, etc., l'ammoniaque que ces liquides peuvent contenir.

Fig. 27.

Dosage de l'ammoniaque dans l'eau.

Dans le ballon *a*, d'une capacité d'un litre et demi environ, on place un volume connu de l'eau à analyser, on ajoute un excès de magnésie, entièrement exempt

d'ammoniaque et préalablement calcinée, au moment de son introduction dans le ballon. Dans le vase B, on verse 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, préparé par l'un des procédés indiqués pages 56 et 58 et coloré par quelques gouttes d'une solution de tournesol pur. On chauffe alors le matras *a*, l'eau ne tarde pas à entrer en ébullition. Les vapeurs condensées dans le serpentin S, retombent au fur et à mesure dans le matras, et l'ammoniaque seule passe à la distillation et va se condenser dans l'acide sulfurique du ballon B. Le serpentin fonctionnant comme l'appareil à plateaux qui sert à la rectification de l'alcool, il n'est pas nécessaire de distiller les $\frac{2}{3}$ de liquide d'où l'on veut extraire l'ammoniaque, comme il faut le faire avec la méthode de Bineau, modifiée par Boussingault (v. § 43). Le titrage de l'acide sulfurique du vase B, après une heure à une heure et demie d'ébullition de l'eau, fait connaître le taux de l'ammoniaque.

Dans la plupart des cas, les quantités d'ammoniaque contenues dans l'eau à analyser sont extrêmement faibles et il est préférable de modifier la marche de l'opération de la manière suivante : Dans le flacon B, on place 4 à 5 centimètres cubes d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique titré⁽¹⁾, et de teinture de tournesol. On chauffe l'eau et l'on ajoute, au fur et à mesure de la distillation de l'ammoniaque, de l'acide titré à l'aide de la burette de Gay-Lussac, en notant exactement les quantités employées. On continue ainsi jusqu'au moment où le dégagement d'ammoniaque ayant complètement cessé, la coloration rouge persiste. Avec la solution de chaux titrée, on ramène au bleu la coloration du liquide; on a alors tous les éléments nécessaires pour calculer le taux d'ammoniaque de l'eau.

(¹) La liqueur doit contenir environ 0^{gr},001 SO³ par centimètre cube.

180. — **Préparation du tournesol.** — Le tournesol en pain, qu'on trouve dans le commerce, renferme beaucoup de matières étrangères : pour le purifier, l'on peut avoir recours à l'une des deux méthodes suivantes.

1^o *Traitement par l'eau.* — On broie grossièrement 200 à 300 grammes de tournesol en pain, qu'on place ensuite dans un entonnoir dont la partie inférieure est obturée incomplètement par un tampon d'amiante. On humecte le tournesol, puis on épuise lentement la masse par l'eau distillée. On rejette le premier litre de liquide; la solution qui passe ensuite est suffisamment pure pour presque tous les dosages alcalimétriques.

2^o *Traitement par la chaux.* — Dans le cas de la recherche de très-faibles quantités d'ammoniaque, il importe d'employer du tournesol aussi pur et aussi sensible que possible. Le mode de préparation suivant, dû à Schlœsing⁽¹⁾, fournit un produit irréprochable sous ce rapport.

On fait une solution très-concentrée de tournesol dans l'eau distillée. On porte ensuite la liqueur à l'ébullition, avec de la chaux éteinte. On laisse déposer, et lorsque le mélange s'est éclairci, on décante le liquide, qu'on additionne ensuite de cinq à six fois son volume d'alcool. Il se forme un précipité bleu-indigo que l'on sépare par décantation et qu'on jette sur un filtre, où on le lave à deux ou trois reprises avec de l'eau alcoolisée. On conserve cette espèce de laque sous l'alcool, dans un flacon bouché.

Pour préparer la solution bleue destinée aux titrages, on met en suspension dans l'eau le magma de couleur indigo, on sursature avec précaution à l'aide de l'acide sulfurique étendu pour séparer la chaux; on filtre et l'on porte le liquide séparé du sulfate de chaux à l'ébullition,

(1) Cours inédit du Conservatoire des arts et métiers.

afin de chasser l'acide carbonique. Enfin, on neutralise, comme d'habitude.

181. — **Recherche des traces d'ammoniaque dans l'eau.** — a) *Marche de l'opération.* — Souvent l'eau renferme seulement des traces d'ammoniaque que la méthode précédente ne met pas en évidence. Le meilleur moyen de constater leur présence consiste dans l'emploi du réactif de Nessler. On commence par mesurer dans un flacon jaugé, à col étroit, 150 centimètres cubes de l'eau à examiner, on ajoute à ce volume 1 centimètre cube de solution de carbonate de soude concentré (1 carbonate pour 2 d'eau) et 1/2 centimètre cube d'une solution de soude caustique (formée de 1 de soude pour 2 d'eau). On agite vivement le mélange, on bouche hermétiquement le flacon et on l'abandonne au repos. Au bout d'une à deux heures, le liquide s'est complètement éclairci, la chaux et la magnésie s'étant précipitées sous forme de carbonates; il est presque toujours inutile de filtrer. Dans un grand verre à réactif, on décante 100 centimètres cubes de la liqueur surnageante, et l'on ajoute 1 centimètre cube de réactif de Nessler. Si cette addition donne naissance à une coloration plus ou moins jaune, on verse encore 1 centimètre cube de réactif. Dans un verre de même dimension que le précédent, on verse un mélange préparé de la manière suivante : 1 centimètre cube d'une solution d'un sel ammoniacal correspondant à 0^{gr},001 d'ammoniaque par centimètre cube étendu jusqu'à 100 centimètres cubes d'eau entièrement exempte d'ammoniaque (¹). On ajoute à cette liqueur le même volume de réactif de Nessler, soit 2 centimètres cubes. On place

(¹) Pour obtenir cette eau, on redistille sur de la chaux vive de l'eau distillée ordinaire : on fait l'opération dans un ballon de dix litres, en rejetant les deux premiers litres d'eau condensée.

une feuille de papier blanc derrière les deux verres, et l'on compare la coloration des liquides, en regardant perpendiculairement à leur surface. Par tâtonnement et additions successives de solution ammoniacale, on arrive à obtenir une identité absolue d'intensité de coloration dans les deux vases. Si l'eau contient beaucoup d'ammoniaque, au lieu d'opérer sur 100 centimètres cubes, on prend des quantités moindres, 50, 20, 10, qu'on ramène au volume de 100 centimètres cubes, à l'aide d'eau distillée exempte d'ammoniaque.

b) *Préparation du réactif de Nessler.* — On dissout, à chaud, 50 grammes d'iodure de potassium dans environ 50 centimètres cubes d'eau distillée et l'on verse dans la liqueur une solution, saturée à chaud, de bichlorure de mercure, jusqu'au moment où le précipité rouge d'iodure de mercure refuse de se dissoudre (il faut environ 20 à 25 p. 100 de bichlorure de mercure). On filtre immédiatement, on ajoute 150 grammes de potasse caustique en solution concentrée, on étend à un litre, puis on verse dans la liqueur 4 à 5 centimètres cubes de la dissolution de bichlorure, on laisse déposer et l'on décante. Le réactif de Nessler doit être conservé dans des vases bien bouchés; au bout d'un certain temps, il se dépose un précipité dans le fonds du flacon, mais la liqueur ne doit pas être rejetée pour cela; seulement il faut avoir soin de ne pas l'agiter et d'y puiser toujours à l'aide d'une pipette, afin de n'opérer qu'avec un liquide limpide.

182. — **Recherche et dosage de l'acide nitrique.**
— La seule méthode applicable au dosage des nitrates dans les eaux est celle de Schloësing (§§ 33, 34, 37, 39 et 127). On concentre 1 à 2 litres d'eau, après addition d'un gramme de soude ou de potasse caustiques jusqu'à réduction à 50 centimètres cubes environ, et l'on dose l'acide nitrique dans ce liquide par les méthodes exposées précédemment.

Quand il s'agit d'une évaluation approximative de traces d'acide nitrique, le procédé de Nicholson est celui auquel il faut recourir. Voici comment on opère; on évapore à sec, avec précaution, dans une petite capsule de porcelaine bien blanche, un centimètre cube de l'eau à examiner, on humecte le résidu avec deux gouttes d'acide sulfurique monohydraté pur; on place ensuite dans le centre du liquide un petit fragment de brucine, de la grosseur d'une tête d'épingle, et on le broie avec l'extrémité d'un agitateur en verre. Suivant la quantité de nitrate existant dans l'eau, on obtient une coloration qui varie du rose au rouge sang vif. Reichardt conseille d'opérer un peu différemment et de n'employer qu'une petite goutte d'eau; d'y ajouter une ou deux gouttes d'une solution de brucine et d'y verser progressivement de 1 à 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Si la coloration rose se manifeste dès l'addition de la première goutte d'acide sulfurique, c'est un indice que l'eau renferme des quantités relativement considérables de nitrate. Ce procédé permet de déceler ($\frac{1}{1000000}$) un dix-millionième d'acide nitrique dans de l'eau.

183. — **Recherche et dosage des nitrites.** — Le réactif le plus sensible de l'acide nitreux est la combinaison d'iodure d'amidon et de zinc. Voici comment on le prépare (Trommsdorf).

a) *Préparation du réactif de Trommsdorf.* — On fait bouillir pendant plusieurs heures 5 grammes d'amidon ou de fécule avec 20 grammes de chlorure de zinc et 100 centimètres cubes d'eau distillée, en remplaçant, au fur et à mesure, l'eau évaporée. L'ébullition doit être prolongée jusqu'à dissolution presque complète de l'enveloppe du grain d'amidon. On ajoute alors 2 grammes d'iodure de zinc, on étend à un litre et on filtre. Il faut conserver cette solution dans un flacon bien bouché et à

l'abri de la lumière. Pour obtenir la liqueur titrée de nitrite qui servira de terme de comparaison dans les dosages, on dissout 2^{sr},3 de nitrite de potasse du commerce dans un litre d'eau et, dans 5 centimètres cubes de cette liqueur, on détermine; à l'aide du caméléon minéral normal, la quantité réelle d'acide nitreux contenu dans la dissolution. On s'arrange, après ce titrage, de façon que la liqueur nitreuse contienne 0^{sr},001 d'acide nitreux par centimètre cube. Cette liqueur, même dans l'obscurité et à l'abri de l'air, s'altère avec le temps; il est donc bon d'en déterminer à nouveau le titre, par le caméléon, au moment de s'en servir.

b) *Dosage des nitrites dans l'eau.* — Dans un tube de verre étroit, on prend 50 centimètres cubes de l'eau à essayer et l'on verse 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu (1 à 3) et 1 centimètre cube de réactif de Trommsdorf. Si au bout de 30 à 40 secondes le liquide se colore, la teinte bleue deviendra bientôt si intense que sa nuance ne pourra plus être appréciée; il paraîtra noir. Il faut alors recommencer l'essai avec des quantités d'eau moindres: 25 centimètres cubes, 10 centimètres cubes, ou 5 centimètres cubes, en ramenant le volume du liquide à 50 centimètres cubes, par l'addition d'eau exempte de nitrite: la coloration bleue ne doit apparaître qu'après deux minutes, au plus tôt, après l'addition du réactif. On fait l'essai comparatif avec la solution de 1 centimètre cube de liqueur nitreuse titrée, étendue jusqu'à 50 centimètres cubes. On compare les deux teintes sur un fond blanc; si après 12 ou 15 minutes de contact avec le réactif, les teintes bleues sont égales d'intensité, l'essai est terminé et il ne reste plus qu'à calculer le taux d'acide nitreux existant dans l'eau à analyser.

184. — **Dosage des matières organiques.** — La détermination exacte du taux des matières organiques dans

les eaux présente de sérieuses difficultés. La seule méthode qui permette de doser exactement le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote existant dans le résidu d'une eau, est celle que j'ai décrite dans les *Méthodes générales*. (Combustion par l'oxyde de cuivre; v. p. 12 et suiv.) Elle exige un poids de matières qu'on obtient rarement dans l'évaporation d'une eau naturelle.

Quelques chimistes conseillent de doser la matière organique à l'aide d'une solution titrée, très-étendue, de permanganate de potasse. Ce réactif peut être employé qualitativement ou pour la détermination approximative du taux de la substance organique, mais je n'oserais le recommander comme donnant des résultats quantitatifs sur lesquels on puisse compter, à cause des chances d'erreur des incertitudes dont ce procédé m'a toujours paru entouré (1).

Le meilleur moyen, à ma connaissance, consiste à reprendre, par l'alcool, le résidu de l'eau, dont la coloration brune ou noire plus ou moins foncée fournit déjà des indications utiles sur sa teneur en matières organiques. Les sels solubles dans l'alcool étant enlevés, on dessèche le résidu, on en prend le poids, on calcine à nouveau, on humecte avec une ou deux gouttes de carbonate d'ammoniaque, on chauffe au petit rouge pour chasser l'excès de réactif et l'on pèse. La différence constatée dans les deux pesées correspond au poids des matières organiques. Dans presque tous les cas, cette détermination suffit.

185. — Dosage de l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique n'existe d'ordinaire qu'en très-faible quantité dans les eaux. Le meilleur mode de dosage consiste dans l'emploi du molybdate d'ammoniaque. On concentre

(1) On en peut dire autant de tous les autres procédés proposés pour le dosage des matières organiques par la réduction des sels métalliques.

2 à 3 litres d'eau jusqu'à 50 ou 60 centimètres cubes et l'on y dose PhO^3 , comme il est dit page 84. Certaines eaux, telles que celles de Vichy, en renferment des quantités notables; seulement il est à remarquer qu'elles ne contiennent ni chaux ni alumine. Dans ce cas, on peut avoir recours à l'emploi du chlorure de baryum ammoniacal pour doser l'acide phosphorique; on pèse le phosphate de baryte, on le calcine, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte par l'acide sulfurique et l'on pèse le sulfate de baryte avec toutes les précautions connues.

IX. — DÉTERMINATION DU TITRE HYDROTIMÉTRIQUE.

186. — **Principe et valeur de la méthode.** — L'évaluation de la dureté relative des eaux, c'est-à-dire de la quantité approximative des sels terreux et, en particulier, du sulfate de chaux, suffit dans beaucoup de cas pour renseigner sur leur emploi (cuisson des aliments pour les animaux de la ferme, lessivage du linge, alimentation des chaudières). Le procédé de Clarke, basé sur ce fait que la dureté d'une eau est sensiblement proportionnelle à la quantité de principes calcaires qu'elle renferme, repose sur la réaction des sels de chaux sur une solution alcoolique de savon.

Le savon donne avec l'eau distillée une mousse persistante qui se rassemble à la partie supérieure du flacon dans lequel on agite le mélange et n'en disparaît qu'au bout d'un temps assez long. Si l'on remplace l'eau distillée par une eau plus ou moins calcaire, la mousse obtenue par l'agitation disparaît presque instantanément, jusqu'au moment où la totalité de la chaux s'est unie aux acides gras du savon, à l'état de composés insolubles.

On conçoit dès lors que la quantité d'une solution de savon, titrée par rapport à un sel calcaire, qu'il faut employer pour obtenir une mousse persistante dans un volume déterminé d'eau, peut servir à estimer la dureté de cette eau.

187. — Préparation et titrage de la solution de savon ⁽¹⁾. — La liqueur d'épreuve se prépare avec du savon de Marseille et son titre s'établit à l'aide d'une solution de chlorure de calcium pur et fondu contenant, par litre, 0^{gr},250 de ce sel. On prend 100 grammes de savon blanc de Marseille qu'on dissout dans 1,600 grammes d'alcool à 90° (il faut chauffer jusqu'à l'ébullition de l'alcool pour obtenir la dissolution complète). Les impuretés et les sels insolubles sont séparés par filtration et l'on ajoute à la liqueur filtrée un litre d'eau distillée. On obtient ainsi une solution dont le titre est ensuite exactement fixé de la manière suivante : Dans un flacon de 70 à 80 centimètres cubes de capacité, jaugé à 40 centimètres cubes par un trait circulaire, on verse de la solution de chlorure de calcium jusqu'au niveau du trait ; puis, à l'aide d'une burette spéciale que je vais décrire, on détermine la quantité de solution de savon nécessaire pour obtenir une mousse persistante à la surface du liquide calcaire.

La graduation de la burette Boutron et Boudet est faite de telle manière qu'une capacité de 2 centimètres cubes et quatre dixièmes (2^{cc},4), prise à partir du *trait circulaire* tracé au sommet de la burette, se trouve divisée en 28 parties égales et que les divisions suivantes sont rigoureusement égales aux premières. Chaque division représente un degré ; mais, bien que pour chaque expérience, la burette doive être remplie jusqu'au trait circulaire, le 0° n'est marqué qu'au-dessus de la première division. Cette

(¹) *Hydrotimétrie*, par Boutron et Boudet.

disposition a pour motif ce fait que, pour acquérir une certaine viscosité et produire une mousse persistante, 40 centimètres d'eau pure exigent une division de la liqueur d'épreuve. La première division de la burette est réservée pour cet usage et laissée en dehors de la graduation, afin que les divisions suivantes représentent uniquement et réellement la quantité de savon décomposé par les matières calcaires tenues en dissolution dans l'eau.

La liqueur d'épreuve doit être titrée de manière que les 23 divisions de la burette comprises entre le trait circulaire marqué au-dessus de 0° et le chiffre 22, c'est-à-dire 22 degrés effectifs, soient rigoureusement nécessaires pour produire une mousse persistante avec 40 centimètres d'une dissolution de chlorure de calcium à $\frac{1}{4000}$, dissolution que Boutron et Boudet appellent *normale*.

En conséquence, la liqueur savonneuse étant préparée comme il est dit plus haut, on détermine par une expérience directe le nombre de degrés que 40 centimètres de dissolution normale de chlorure de calcium exigent pour produire une mousse persistante; si l'on trouve 22°, le titre de la solution est bon, s'il faut moins de 22 divisions pour amener la mousse persistante, on ajoute de l'eau, et, par tâtonnement, on arrive à obtenir exactement le titre voulu.

La liqueur calcique renfermant 0^r,25 CaCl par litre, contient 0,01 de ce sel par 40 centimètres cubes. Donc, 22° de la liqueur savonneuse correspondent à 0^r,01 de CaCl; par conséquent, chaque degré de la burette équivaut à 0^r,00045 de chlorure de calcium.

188. — **Titrage d'une eau.** — La liqueur de savon étant titrée servira à établir les degrés hydrotimétriques des eaux à analyser.

40 centimètres cubes d'eau, placés dans le vase jaugé, sont additionnés de liqueur savonneuse jusqu'à ce que

après agitation, la mousse devienne persistante. — Un simple calcul donne alors la dureté totale de l'eau, c'est-à-dire sa teneur approximative en sels calcaires. — Si l'on répète la même expérience sur 40 centimètres cubes d'eau préalablement bouillie et filtrée, la chaux tenue en dissolution par l'acide carbonique s'étant déposée, on connaîtra la dureté de l'eau due aux sels calcaires solubles. Je conseille de se borner à ces deux déterminations, suffisantes en général pour l'examen sommaire d'une eau. Si l'on veut avoir sur la composition chimique de l'eau des données plus complètes, il faut employer les méthodes décrites précédemment et qui, seules, fournissent des résultats dignes de confiance.

CHAPITRE III

ANALYSE DES ENGRAIS INDUSTRIELS

Des engrais industriels. — De l'échantillonnage des engrais. — Analyse des engrais azotés. — Chair et sang desséchés. — Déchets de laine, de cuir, de drap et corne. — Sulfate d'ammoniaque. — Nitrate de soude et de potasse. — Analyse des engrais phosphatés : Phosphorites, coprolithes. — Phosphate précipité. — Cendre d'os. — Superphosphates minéraux. — Engrais phosphatés et azotés : Superphosphates de noir d'os, poudre d'os, poudrette. — Superphosphates azotés. — Guano brut, guanos traités par l'acide sulfurique. — Phospho-guano. — Tourteaux de poissons, de colle. — Cendres de bois, de houille, de tourbe. — Engrais potassiques. — Sels de Stassfurt. — Salins du Midi, salins de betterave. — Engrais complexes. — Mélanges divers. .

I. — REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

189. — **Les engrais industriels.** — En dehors du fumier de ferme, qui reste et restera toujours l'engrais par excellence, quoi qu'en puissent dire quelques esprits faux et absolus, l'agriculture doit demander à l'industrie certains principes nutritifs dont l'exportation régulière, par l'enlèvement des récoltes, appauvrit chaque année le sol. On peut, on le sait, à part quelques rares exceptions, réduire à trois les substances qu'il nous faut importer du dehors dans nos exploitations pour augmenter les rendements ou seulement même maintenir la fertilité du sol. Ces principes nutritifs par excellence sont : l'azote, l'acide phosphorique et la potasse. Tous les engrais industriels, quelle qu'en soit l'origine, tirent leur efficacité de

la présence de ces substances, et leur valeur vénale peut s'établir presque exclusivement d'après leur richesse en chacun de ces principes.

190. — **Renseignements à demander aux expéditeurs.** — La conséquence nécessaire du développement de l'emploi des engrais vendus sur titre est de multiplier les analyses que vendeurs ou acheteurs demandent aux laboratoires agricoles. Je décrirai tout à l'heure la manière dont les échantillons doivent être prélevés, je commencerai par appeler l'attention des chimistes sur les indications qui devraient accompagner tous les envois adressés à un laboratoire. Il ne suffit pas, en effet, que l'intégrité de l'échantillon ou son authenticité soient garanties par les mesures indiquées plus loin. Il importe beaucoup que l'expéditeur prenne la peine de spécifier au chimiste la nature de l'engrais à analyser et les substances à doser dans l'échantillon dont il demande l'analyse. Il ne faut pas, comme le font quelques agriculteurs, traiter les chimistes en devins et leur adresser sans aucun renseignement un échantillon dont l'examen complet, sans point de départ fourni par l'expéditeur, peut entraîner à de longues et inutiles recherches.

Les matières qui servent à établir la valeur d'un engrais sont les suivantes :

1° *Azote sous trois formes :*

a. Azote organique insoluble.

b. Azote ammoniacal.

c. Azote nitrique.

2° *Acide phosphorique sous trois formes :*

a. Acide phosphorique soluble dans l'eau.

b. Acide phosphorique soluble dans le citrate.

c. Acide phosphorique insoluble.

3° Potasse à l'état de sel soluble :

a. Chlorure.

c. Carbonate.

b. Sulfate.

d. Nitrate.

Afin de faciliter aux chimistes la rédaction du programme des questions à adresser à tout expéditeur d'échantillons à analyser, je vais rappeler, pour chacun des principaux engrais industriels, les dosages que les intéressés doivent réclamer s'ils désirent obtenir une analyse complète et pouvant les renseigner exactement sur la valeur des engrais. Si, par suite de l'arrangement fait avec le vendeur, la garantie ne porte que sur une des matières fertilisantes, l'expéditeur pourra se borner à l'indication de cette substance.

NATURE DES ENGRAIS INDUSTRIELS.	PRINCIPES A DOSER POUR ÉTABLIR LA VALEUR VÉNALE ET AGRICOLE.
I. Superphosphates minéraux (phosphorites et coprolithes traités par l'acide sulfurique).	Ac. phosphorique soluble. Id. soluble dans le citr. Id. insoluble.
II. Superphosphates d'os, de noir de raffinerie, etc.	Ac. phosphorique soluble. Id. soluble dans le citr. Id. insoluble. Azote total.
III. Guanos traités par l'acide sulfurique. Phospho-guanos .	Ac. phosphorique soluble. Id. soluble dans le citr. Id. insoluble. Azote ammoniacal. Azote organique.
IV. Phosphorites ; coprolithes ; phosphate d'os précipité ; cendre d'os.	Acide phosphorique total.
V. Poudre d'os ; tournures d'os ; poudrette ; noir de raffinerie ; os dégelatinés.	Acide phosphorique total. Azote organique.

NATURE
DES
ENGRAIS INDUSTRIELS.

PRINCIPES A DOSER
POUR ÉTABLIR LA VALEUR
VÉNALE ET AGRICOLE.

- VI. Nitrate de potasse. Azote nitrique. Potasse.
- VII. Nitrate de soude Azote nitrique.
- VIII. Sulfate d'ammoniaque Azote ammoniacal.
- IX. Laine. Déchets de draps. }
 Corne. Cuir. Sang desséché. } Azote total.
 — Débris animaux. }
- X. Cendres de bois, de houille, } Acide phosphorique total.
 de tourbe } Potasse.
- XI. Sels de potasse. (Indiquer si
 ce sont des chlorures, sulfates. } Potasse.
 carbonates, salins, etc.) . . . }
- XII. Engrais composés. Cette dernière catégorie peut contenir tous les principes nutritifs, azote et acide phosphorique, sous leurs trois formes et de la potasse. Il importe d'indiquer si ces mélanges sont formés de nitrate de soude ou de potasse, comme source d'azote; s'il contiennent du sulfate d'ammoniaque, des superphosphates, etc.

Un certain nombre de cultivateurs pratiquent eux-mêmes aujourd'hui la préparation de leurs engrais composés; ils achètent les matières premières et opèrent le mélange à la ferme. Je ne saurais trop les engager à adresser aux laboratoires auxquels ils demandent des analyses les *échantillons des matières premières* qui leur sont vendues sur titre, et non le mélange plus ou moins homogène qu'ils en font. Ils éviteront ainsi des discussions entre eux et les vendeurs, les différences trouvées à l'analyse, j'en pourrais donner des preuves nombreuses, résultant, pour la plupart du temps, du défaut d'homogénéité de la masse. Il arrive fréquemment, en effet, qu'un agriculteur, se basant sur l'analyse faite, dans un laboratoire, sur l'échantillon d'engrais composé par lui avec des matières qui lui ont été vendues sur titre, croit avoir été lésé par son vendeur, l'analyse indiquant des proportions d'une ou de plu-

sieurs substances, inférieures à celles que donne le calcul. Cela vient de la grande difficulté qu'il y a à mélanger intimement une masse un peu considérable de substances de densité, d'humidité et texture physique différentes.

On obvie complètement à ces inconvénients, en prélevant, avant tout mélange, des échantillons de matières premières et en les adressant au chimiste. S'il trouve dans chacun des engrais isolés les proportions d'azote, d'acide phosphorique aux divers états et de potasse garanties par le vendeur, le plus ou moins d'homogénéité du mélange fait à la ferme perdra de son importance, les quantités de principes fertilisants garanties à l'agriculteur lui ayant été réellement livrées.

Suivant les arrangements intervenus entre le producteur et le consommateur, il y aura lieu d'indiquer au chimiste la nature des principes fertilisants à doser. Quelques exemples feront mieux ressortir ce point.

Pour les superphosphates, par exemple, certains vendeurs garantissent tant pour 100 d'acide phosphorique *soluble*; d'autres, tant pour 100 d'acide phosphorique *assimilable* (c'est-à-dire soluble dans l'eau et dans le citrate). C'est cette dernière base d'évaluation qui est le plus équitable pour les deux parties contractantes (l'acide soluble et l'acide rétrogradé ou soluble dans le citrate ayant très-sensiblement même valeur agricole). Dans le premier cas, le chimiste pourra se borner au dosage du phosphate soluble dans l'eau; dans le second, il devra déterminer la richesse en acide phosphorique soluble dans l'eau et dans le citrate d'ammoniaque : l'expéditeur doit toujours indiquer ce qu'il désire et la garantie que lui donne son vendeur, quant à l'état sous lequel se trouvent les principes fertilisants.

Faute de le faire, il place le chimiste auquel il s'adresse dans l'embarras. Si ce dernier ne dose que l'acide phosphorique soluble, il arrive fréquemment que l'engrais

n'ayant pas le titre garanti, le vendeur invoque l'absence de dosage du phosphate rétrogradé. D'autre part, certains agriculteurs trouvent mauvais que le chimiste leur envoie le dosage de l'acide rétrogradé et celui du soluble, alors qu'ils n'ont demandé que le dernier.

Il importe donc qu'une indication précise des éléments à doser accompagne l'envoi de l'échantillon. Si l'acheteur est indécis sur la nature de ces éléments, il peut toujours indiquer au chimiste l'origine de l'azote et de l'acide phosphorique par les mots *nitrate*, *sulfate d'ammoniaque*, *matières organiques azotées*, *superphosphates*, etc.

Pour le nitrate de potasse, même observation : on peut garantir tant pour 100 *d'azote* seulement, ou tant pour 100 de *nitrate*; dans le premier cas, un dosage d'azote nitrique suffira; dans le second, il faudra doser, à la fois, l'azote nitrique et la potasse.

L'agriculteur qui s'adresse, pour compléter ses fumures aux engrais industriels, doit exiger des vendeurs la garantie écrite du taux pour 100 des principes suivants, nominativement désignés : *Azote organique, nitrique, ammoniacal; acide phosphorique soluble dans l'eau et dans le citrate; acide phosphorique insoluble; potasse.*

Lorsqu'il désire faire vérifier, dans un laboratoire, la composition des engrais achetés par lui, afin de s'assurer qu'elle est bien conforme à la garantie, il doit fournir au chimiste auquel il s'adresse les mêmes indications. Son intérêt, celui du vendeur et, dans une certaine limite, celui du chimiste, se trouvent solidaires. Une analyse faite d'après les indications que je viens de rappeler, peut prévenir des difficultés que j'ai souvent vu résulter d'analyses exécutées avec tous les soins désirables, mais en l'absence de renseignements sur les principes à doser et sur la garantie fournie par le vendeur.

J'appelle donc toute l'attention des chimistes et des agri-

culteurs sur les précautions que je viens d'indiquer; bien prises, elles éviteront aux expéditeurs, aux chimistes et aux vendeurs, des ennuis et des difficultés parfois très-préjudiciables aux intérêts des cultivateurs et des commerçants honnêtes.

II. — DE L'ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS

A ANALYSER.

191. — **Importance de cette opération.** — Au premier rang des difficultés, quelquefois assez grandes, qui s'offrent au chimiste, il faut placer l'échantillonnage de l'engrais à analyser, et la prise d'essai de la quantité de matière sur laquelle seront faits les dosages. On ne saurait entrer dans des détails trop précis sur ces deux opérations, de la conduite desquelles dépendent *presque toujours* les écarts constatés par deux chimistes, supposés également habiles, dans l'analyse d'un engrais. J'insisterai donc sur ces deux premières phases des manipulations.

192. — **Échantillonnage de l'engrais.** — Opération relativement simple lorsque l'engrais est un sel, tel que sulfate d'ammoniaque ou nitrate de potasse, ou une matière homogène, comme le superphosphate de chaux bien préparé, l'échantillonnage présente des difficultés réelles lorsqu'il s'agit d'engrais complexes, non homogènes ou frelatés, c'est-à-dire mélangés d'une faible quantité d'une substance chimique définie, à une masse plus ou moins considérable de matières inertes.

Si l'engrais est pulvérulent, l'échantillonnage est encore assez facile, mais s'il contient des débris d'os, de laine, de drap, de corne ou autres déchets industriels non réduits en poudre, la prise de l'échantillon exige du chimiste un soin tout particulier. — Envisageons successivement les cas principaux.

a) *Engrais homogènes en poudre.* — (Sulfate d'ammoniaque, nitrate de soude, nitrate de potasse, coprolithe; phosphorite, phosphate précipité, superphosphate, cendre d'os, poudre d'os, guano brut, guano à azote fixé, noir de raffinerie, cendres lessivées, cendres de bois, de houille.)

A l'aide d'une sonde en fer, on prélève sur le plus grand nombre de sacs ou de tonneaux possible environ 2 à 3 kilogr. de l'engrais à analyser, pris dans 10 à 15 points différents; on mélange le tout aussi exactement que faire se peut sur une bâche en toile, et le mélange intime étant opéré, on prélève sur la masse 400 à 500 grammes d'engrais qu'on place dans un flacon de verre étiqueté et qui est ensuite bouché hermétiquement.

Le plus ou moins d'homogénéité du lot d'engrais (humidité, couleur, finesse de la poudre, etc.), guidera, mieux qu'une description, le choix du chimiste, qui devra toujours, autant que possible, procéder lui-même à la levée de l'échantillon, et dans les autres cas, donnera au cultivateur ou à tout autre intéressé les indications précédentes.

b) *Engrais plus ou moins pulvérulents provenant de mélanges de sels ou de matières diverses.* — Sels de Stassfurt (chlorure, sulfate de potasse et de magnésie, salins de betterave, potasse brute).

On procédera comme plus haut, en multipliant les prises de matière à la sonde dans chacun des sacs ou tonneaux, afin d'amener la composition moyenne la plus exacte de l'échantillon destiné à l'analyse.

La difficulté s'accroît ici du mélange de plusieurs sels obtenus soit isolément, soit ensemble, mais dans des proportions différentes suivant les couches. Il faut prendre également 400 à 500 grammes de matière.

c) *Engrais non pulvérulents.* — (Déchets de corne, peaux, cuirs, laine, découturage de drap, sang et chair desséchés, déchets industriels divers.)

S'il est possible, évaluer sur place, par pesées successives, la proportion relative de matières, diverses par leur nature chimique, leur volume et leur origine, qui constituent le mélange à analyser. Chercher ensuite à constituer par un triage un échantillon représentant *autant que possible*, la composition moyenne du lot d'engrais. Le lot à emporter au laboratoire doit peser au moins un kilogramme.

193. — **Prise d'essai pour les dosages.** —

a) *Engrais pulvérulents.* — On prélève moitié de l'échantillon reçu qu'on place dans un flacon étiqueté et bien bouché. Cette partie intacte ne doit plus être touchée et servira, en cas de contestation, à une nouvelle analyse. — On vide dans un mortier l'autre moitié de l'échantillon envoyé au laboratoire et, à l'aide d'une spatule de porcelaine, on mélange intimement la masse en écartant les fragments de matières étrangères qui pourraient y être mêlées; si le nombre et le volume de ces derniers sont relativement minimes, on les néglige; dans le cas contraire, on les pèse et on établit par le calcul la proportion qu'en renferment 100 parties de l'échantillon. Cela fait, on broie au pilon, si cela est nécessaire, comme cela arrive fréquemment pour le sulfate d'ammoniaque, les superphosphates et les sels de Stassfurt, les fragments un peu volumineux de sels. — Si l'état de dessiccation naturelle de l'engrais le permet, on passe alors le tout au tamis de 1 millimètre et on broie ce qui reste sur le tamis après en avoir écarté les matières étrangères, en notant le poids.

On tamise de nouveau et l'on mélange une dernière fois la masse, qui est ensuite replacée dans le flacon, qu'on bouche soigneusement afin d'éviter les pertes ou gains d'humidité par le contact avec l'air.

b) *Engrais non pulvérulents.* — La prise d'essai est

souvent entourée de beaucoup de difficultés, surtout s'il s'agit de décourages de draps, de chiffons de laine et de déchets industriels du même genre. Comme dans le cas précédent, moitié de l'échantillon est mise de côté dans un flacon étiqueté et bouché; l'autre moitié est étendue sur une table et l'on procède au triage en faisant deux lots distincts : le premier formé par les matières étrangères, cailloux, fragments de bois, chiffons de toile et de coton, etc.; le second comprenant les matières qui doivent constituer l'engrais, cuirs, chiffons de laine, corne, fragments d'os, etc., suivant les cas. On pèse les deux lots et l'on calcule le taux pour 100 de substances étrangères.

194. — Des quantités d'engrais à employer pour les différents dosages. — La difficulté qu'on éprouve à opérer, en général, sur des quantités un peu considérables de matières, pour chaque dosage, est une des raisons principales pour lesquelles j'attache tant de prix à un échantillonnage aussi parfait que possible. Presque tous les traités d'analyse indiquent les quantités de 2 à 5 grammes comme celles qu'on doit employer pour les diverses déterminations quantitatives. Ces poids sont *beaucoup trop faibles* et ne donnent pas des garanties suffisantes sur l'état *moyen* de la prise d'essai.

Au laboratoire de la Station agronomique de l'Est, les prises d'essai varient, d'ordinaire, dans les limites suivantes pour les différents engrais :

a) Engrais pulvérulents.

Superphosphates.
Phosphate précipité.
Poudre d'os.
Phosphorite.
Coprolithe.
Poudrette.
Guano.

10 à 30 grammes.

Sulfate d'ammoniaque.	}	50 à 100 grammes.
Sels de Stassfurt.		
Salins de betterave.		
Nitrates.		
Déchets de laine.		
Déchets de corne.		
Découturage de laine.		
Engrais complexes.		

J'indiquerai plus loin, à propos de chacun de ces engrais, la manière de traiter cette prise d'essai; mais je ne saurais trop insister sur l'avantage qu'il y a, dans la plupart des cas, à employer, contrairement à ce qui se fait d'ordinaire, des quantités relativement considérables de matière.

III. — CLASSIFICATION DES ENGRAIS INDUSTRIELS.

195. — **Principes constituants des engrais industriels.** — Le chimiste qui s'occupe d'analyse d'engrais peut avoir à doser les 17 matières suivantes, diversement associées les unes aux autres et rarement réunies dans un seul et même engrais :

- 1° Eau.
- 2° Matières organiques non azotées.
- 3° Résidu minéral (cendres).
- 4° Résidu insoluble dans les acides.
- 5° Azote (à l'état de combinaison organique).
- 6° Azote à l'état d'ammoniaque.
- 7° Azote à l'état d'acide nitrique.
- 8° Acide phosphorique total.
- 9° Acide phosphorique à l'état de phosphate tribasique insoluble.
- 10° Acide phosphorique à l'état de phosphate bibasique (soluble dans le citrate d'ammoniaque).

11° Acide phosphorique à l'état de phosphate acide (soluble dans l'eau.

12° Potasse. — A divers états de combinaison et de solubilité.)

13° Chaux.

14° Magnésie.

15° Chlore.

16° Acide sulfurique.

17° Acide carbonique.

Je ne m'occuperai, dans ce chapitre, que du dosage des trois éléments dominants, azote, acide phosphorique et potasse, renvoyant pour la détermination des autres substances, eau, chlore, acide carbonique, etc., aux méthodes précédemment décrites.

196. — **Classification des engrais industriels.**

— Associées deux à deux, trois à trois ou en plus grand nombre, les dix-sept substances que je viens d'énumérer constituent tous les engrais que le commerce livre à l'agriculture, et qu'on peut comprendre, comme je l'ai fait dans mon étude sur les engrais industriels ⁽¹⁾, sous cinq groupes distincts, savoir :

I. — **Engrais azotés.**

	Éléments à doser et servant à fixer le prix de l'engrais.
1. Débris de chair desséchée.	} Azote à l'état insoluble.
2. Sang desséché.	
3. Déchets de laine, de drap.	
4. Déchets de corne, de cuirs, poils.	
5. Sulfate d'ammoniaque.	} Azote à l'état soluble et potasse (dans le salpêtre).
6. Nitrate de potasse.	
7. Nitrate de soude.	

⁽¹⁾ *Les Engrais industriels et le contrôle des stations agronomiques.* In-8°. Paris, librairie agricole de la Maison rustique.

II. — Engrais phosphatés.

Éléments à doser
et servant à fixer le prix
de l'engrais.

8. Phosphorites ou coprolithes.	{	Acide phosphorique in- soluble.
9. Phosphate précipité.		
10. Cendre d'os.	{	Acide phosphorique sous ses trois formes.
11. Superphosphates minéraux.		
12. Superphosphates de noir d'os.		

III. — Engrais phosphatés et azotés.

13. Poudre d'os.	{	Acide phosphorique to- tal et azote organique.
14. Poudrette.		
15. Noir de raffinerie.		
16. Tourteaux de poisson, de colle, etc.		
17. Superphosphates azotés.	{	Acide phosphorique sous ses trois formes.
18. Guanos bruts.		
19. Guanos traités par l'acide sulfurique.		
20. Phospho-guano.		
		Azote insoluble.
		Azote ammoniacal.

IV. — Engrais phosphatés et potassés.

21. Cendres de bois.	{	Acide phosphorique insoluble.
22. Cendres de tourbe.		
23. Cendres de houille.		Potasse.

V. — Engrais potassiques.

24. Chlorure de potassium.	{	Potasse.
25. Sulfate de potasse et de magnésie.		
26. Nitrate de potasse.		
27. Salins de betterave.		
28. Carbonate de potasse (potasse brute).		

A ces cinq groupes, il convient d'ajouter les engrais complexes renfermant à la fois l'azote et l'acide phosphorique, sous leurs trois formes, et la potasse.

IV. — ANALYSE DES ENGRAIS AZOTÉS.

A — ENGRAIS A AZOTE INSOLUBLE OU ORGANIQUE.

197. — Débris de chair et sang desséché. — Déchets de laine, de drap, de cuir et de corne. — Ces divers déchets industriels sont généralement vendus d'après leur richesse en azote, qui dépasse rarement 10 p. 100 et qu'on détermine par la méthode de la chaux sodée (§§ 24 et suiv.) ou par combustion avec l'oxyde de cuivre.

L'analyse d'un même échantillon de ces matières peut fournir des résultats très-différents, si l'on opère, comme l'indiquent presque tous les auteurs, sur un gramme ou deux, au plus, de substance préalablement desséchée. — En effet, presque toujours, ces engrais sont des mélanges, à proportions variables, de substances azotées et de matières sans valeur au point de vue agricole, coton, fil, fragments de bois, etc. Or, il est très-difficile, souvent impraticable, tant qu'on opère sur de semblables mélanges, d'obtenir un échantillon du poids de un à deux grammes présentant la composition moyenne de l'engrais. L'embarras que m'a causé, il y a plusieurs années déjà, l'examen chimique de ces produits m'a conduit à imaginer un procédé détourné, à la fois rigoureux et expéditif, pour obtenir un échantillon moyen dont je soumetts alors un à deux grammes au dosage par la chaux sodée.

Voici comment j'opère pour obtenir des résultats exacts.

198. — Attaque par l'acide sulfurique. — a) *Sang desséché, chair, tendons, cuirs, corne et poils.* — On prend 100 grammes de la matière qu'on dessèche à 110° dans l'étuve représentée par la figure 28. Cette étuve, en fonte émaillée, est chauffée au gaz dont l'arrivée est réglée soit

par un régulateur Schloesing⁽¹⁾, soit par l'appareil représenté figure 29, imaginé par Moitessier⁽²⁾ : la température demeure invariable à moins de $\frac{1}{2}$ degré pendant aussi

Fig. 29.

Étuve en fonte émaillée.

longtemps qu'on le désire.— Quand l'eau a été chassée, ce dont on s'assure par deux pesées consécutives accusant le

⁽¹⁾ Voir la description, *Annales de chimie et de physique*, 1870.

⁽²⁾ Les deux appareils se trouvent chez V. Wiessnegg, rue Gay-Lussac, 64, à Paris.

même poids, on verse la matière desséchée dans un vase de Bohême à fond plat et on l'humecte entièrement avec de l'acide sulfurique monohydraté, ajouté en quantité suffisante pour baigner complètement la substance. Le



Fig. 29.

Régulateur Moitessier.

vase de Bohême doit être assez grand pour éviter toute perte de substance par effervescence ou boursoufflement. On reporte le vase dans l'étuve, dont on laisse tomber la température à 80° ou 70°, et on l'y abandonne pendant un temps qui varie de 6 à 12 heures, suivant la nature et la quantité de la matière à analyser. Les substances azotées subissent, dans ce cas, des modifications complètes dont le résultat est de transformer une partie de l'azote (30 à 60

p. 100 suivant les cas) en ammoniacque, qui s'unit à l'acide sulfurique, et en azote soluble dans l'acide, à un état particulier, différent de l'ammoniacque. On agite de temps en temps avec une spatule de platine ou un tube de verre plein et l'on ne retire du feu que lorsque toute la masse est devenue liquide ou tout au moins pâteuse. La forme des fragments de corne, cuir, bois, etc., doit avoir complètement disparu, et la masse peut toujours s'écraser sous la spatule. Lorsque la matière est arrivée à cet état, on la verse dans un mortier en porcelaine, assez vaste, on lave le vase de verre en y versant du carbonate de chaux en poudre impalpable (blanc de Meudon porphyrisé), qui détache jusqu'aux dernières parcelles des substances organiques, et l'on continue à ajouter dans le mortier du carbonate en poudre jusqu'au moment où toute la masse, de couleur grisâtre, est *absolument* sèche et pulvérulente. A cet état, elle n'adhère plus du tout au mortier et peut en être enlevée sans la moindre perte. La trituration qui accompagne le mélange du carbonate au magma sulfurique a rendu la matière très-homogène. On pèse alors la poudre grise ainsi obtenue et intimement mélangée, et l'on en prend 2 grammes pour le dosage de l'azote, que l'on conduit alors comme lorsqu'il s'agit d'une substance homogène. Un simple calcul donne le poids réel de la matière primitive sur lequel on dose l'azote. Ce procédé, que j'emploie depuis plusieurs années, m'a donné constamment des résultats excellents, toutes les vérifications auxquelles je l'ai soumis, en opérant sur des produits organiques azotés à composition bien définie, m'ont confirmé dans le degré de confiance qu'on doit lui accorder.

b) *Déchets de drap et chiffons de laine.* — L'industrie livre à l'agriculture des chiffons de laine et des décourages de drap, mélange de laine, coton et fil, qui n'ont de valeur que par l'azote qu'ils renferment. La pre-

mière chose à faire lorsqu'on reçoit de semblables mélanges à analyser, c'est d'en peser 300 à 400 grammes, plus si le poids de l'échantillon le permet, et de procéder à un triage des tissus de laine, de coton et fil : on réunit ces deux dernières matières et l'on en prend le poids. On connaît ainsi le taux pour 100 de matières étrangères séparables à la main. Les chiffons de laine, contenant encore des fragments adhérents de coton et de fil, sont pesés à part, puis l'on procède sur eux exactement comme il vient d'être dit. Le triage à la main et l'attaque par l'acide sulfurique permettent, lorsqu'ils sont convenablement effectués, d'arriver à établir assez exactement le taux d'azote et, partant, la valeur agricole de ces produits.

199. — Dosage de la potasse et de l'acide phosphorique.— L'expéditeur demande quelquefois la teneur de ces produits en acide phosphorique et en potasse. Ces deux dosages s'effectuent de la manière suivante : Dans la moufle à gaz, représentée figure 23 (p. 163), on calcine la matière desséchée, pesée (25 gr. au moins), et étendue sur une plaque de porcelaine dégourdie. Le résidu est ensuite attaqué par l'acide nitrique; après une digestion d'une demi-heure environ sur le bain de sable, on verse de l'eau distillée dans la capsule où s'est faite l'attaque et l'on filtre. On lave le résidu à l'eau, en recueillant les eaux de lavage et l'on étend à 100 centimètres cubes. — Dans 50 centimètres cubes, on dose l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, avec toutes les précautions voulues (§ 67). Dans le reste de la liqueur on dose la potasse par le perchlorate d'ammoniaque; pour cela, on concentre la liqueur jusqu'à 4 ou 5 centimètres cubes, on y verse de l'acide perchlorique, on évapore à sec pour chasser l'excès du réactif. Puis, on ajoute de l'alcool, on lave avec soin les cristaux de perchlorate de potasse (§ 80) et on les pèse. On peut faire aussi le dosage de la potasse,

à l'aide du bichlorure de platine : pour cela, il faut transformer d'abord les nitrates en carbonates par l'acide oxalique (v. §§ 77, 100). — La méthode de Schloësing, par le perchlorate, est beaucoup plus expéditive.

B. — ENGRAIS A AZOTE SOLUBLE.

200. — **Sulfate d'ammoniaque.** — Le sulfate d'ammoniaque, chimiquement pur, contient 21.21 p. 100 d'azote soit 25.75 p. 100 d'ammoniaque; c'est, après l'urée, la matière fertilisante la plus riche en azote. L'épuration du gaz, la fabrication du noir animal et le traitement des eaux vannes sont les trois sources les plus abondantes de sulfate d'ammoniaque pour l'agriculture. Les sulfates d'ammoniaque d'origine française contiennent de 19.5 à 20.50 d'azote. Les sulfates anglais sont généralement noirs, plus pauvres en azote et quelquefois mélangés en proportion considérable d'un sel ammoniacal très-vénéneux pour les plantes, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, dont on peut très-facilement constater la présence à l'aide de la réaction des sulfocyanures sur les sels de fer.

Dans l'analyse du sulfate d'ammoniaque, on se borne au dosage de l'azote, qu'on effectue de la façon suivante. Si le sel à analyser paraît bien homogène, on en pèse exactement 20 grammes; on les place dans un vase jaugé d'un litre qu'on remplit d'eau distillée jusqu'au trait. On agite le flacon et lorsque la dissolution du sel est complète, on en prend, avec une pipette, 50 centimètres cubes qu'on distille au contact de la magnésie calcinée dans l'appareil de Boussingault, représenté par la figure 30.

L'extrémité *h* du serpentin en verre doit plonger dans l'acide sulfurique titré (10 centimètres d'acide, contenant environ 0^{gr},1 d'acide supposé anhydre et titré comme il est dit § 45, *c*).

Si le sel paraît peu homogène, on en pèse 100 grammes

qu'on dissout dans l'eau, de manière à avoir un litre de liquide. On fait alors le dosage sur 10 centimètres cubes de cette dissolution. Dans tous les cas on opère sur une

Fig. 30.

Appareil de Boussingault pour le dosage de l'ammoniaque.

quantité de liquide correspondant à 1 gramme du sulfate à analyser.

Ce dosage doit être conduit de la façon suivante : La solution du sulfate (50 centimètres cubes ou 10 centi-

mètres cubes) est versée dans le ballon, on y ajoute 200 centimètres cubes d'eau distillée exempte d'ammoniaque et une quantité suffisante ($0^{\text{re}},5$ à 1 gr.) de magnésie calcinée. On ferme immédiatement le ballon avec un bon bouchon, ce qui dispense de lut, puis on relie le tube de dégagement au serpentin, par un bouchon fermant hermétiquement. L'extrémité du serpentin plonge dans l'acide sulfurique (10 centimètres cubes) titré placé dans le petit matras et additionné de quelques gouttes de teinture de tournesol. On chauffe et la distillation ne tarde pas à commencer; on la pousse jusqu'au moment où le liquide distillé s'élève dans le matras au trait marqué à 100 centimètres cubes. On recueille ainsi les $\frac{2}{3}$ de la liqueur contenant le sulfate, ce qui est suffisant pour que toute l'ammoniaque ait passé à la distillation. On retire avec précaution le matras; avec une pissette, on lave l'extrémité du serpentin à l'eau distillée, en recueillant l'eau de lavage dans la liqueur titrée, puis on prend à nouveau le titre de la solution acide. Par différence, on calcule aisément le taux d'ammoniaque contenu dans le nombre de centimètres cubes employés, et, partant, la richesse du sulfate à analyser.

201. — Nitrates de potasse et de soude. — Les procédés indiqués dans les traités d'analyses pour la détermination de la composition des nitrates du commerce sont très-imparfaits. Le plus employé, qui consiste à déterminer, par pesées, dans un poids connu du nitrate à analyser, les substances étrangères (NaCl , SO^3 , NaO , KO , etc....) et à doser, par différence, le nitrate pur, est tout à fait défectueux.

Le déplacement de l'acide nitrique par le silice, à haute température, ne donne pas de résultats plus exacts. — Je puis, au contraire, recommander comme donnant les meilleurs résultats, la méthode de Schloësing, décrite §§ 36 et suivants, que j'emploie depuis plusieurs années

avec un succès complet; il me reste peu de chose à ajouter à ce que j'ai dit précédemment à ce sujet.

On pèse exactement 66 grammes du nitrate de soude ou 80 grammes du nitrate de potasse à analyser. On dissout le sel dans l'eau à 15° environ, en s'arrangeant de manière à obtenir exactement un litre de dissolution.

5 centimètres cubes de cette liqueur sont décomposés par le protochlorure de fer dans l'appareil décrit § 39, figures 5 et 6.

On prend ensuite 5 centimètres cubes de la liqueur normale (§ 41) et l'on compare, sur l'eau, les volumes de bioxyde d'azote obtenus, en suivant toutes les indications données précédemment. On cherche ensuite dans les *Tables d'analyse des nitrates*, la richesse du sel correspondant aux volumes de bioxyde d'azote mesurés.

Je suppose que 5 centimètres cubes de nitrate donnent, à la température et à la pression où l'on fait l'analyse, 95 centimètres cubes de bioxyde d'azote, tandis que même volume de la solution du nitrate à analyser fournit 82^{cc},5, on voit, à la simple inspection des tables, que le sel soumis à l'analyse contient 86,84 p. 100 de nitrate pur, correspondant à 14,302 p. 100 d'azote, si le sel est du nitrate de soude, et à 12,036 p. 100 seulement, s'il s'agit de nitrate de potasse.

Ce procédé d'analyse, bien exécuté, ne laisse absolument rien à désirer et doit être préféré à toutes les autres méthodes, sans exception.

V. — ANALYSE DES ENGRAIS PHOSPHATÉS.

I. — PHOSPHORITES. — COPROLITHES.

202. — **Dosages à effectuer.** — Les phosphates naturels, phosphorites, coprolithes, etc., sont rarement exempts de fer et d'alumine.

Ces phosphates, que le commerce livre d'ordinaire sous forme de poudre impalpable, sont employés soit directement pour épandage sur les fumiers et sur le sol, soit pour la préparation des superphosphates. L'acide phosphorique et le carbonate de chaux sont les seules substances dont, en général, on demande le dosage aux chimistes.

203. — Dosage de l'acide phosphorique. — La présence de quantités quelquefois notables de fer et d'alumine rend impraticable le dosage par l'urane : le seul procédé exact consiste dans l'emploi du molybdate d'ammoniaque.

On prend 20 grammes de phosphorite ou coprolithe, on les traite par l'acide nitrique de concentration moyenne (40 à 50 centimètres cubes d'acide étendu de leur volume d'eau, suffisent généralement pour attaquer complètement la matière) : après digestion, sur le bain de sable, pendant une demi-heure, on ajoute de l'eau et l'on décante sur un filtre, on lave le résidu et l'on étend la liqueur à 1000 centimètres cubes.

On prend avec une pipette 25 centimètres cubes de cette liqueur, correspondant à 0^{gr},5 de phosphorite, et l'on dose l'acide phosphorique par le molybdate (v. § 67, page 84).

204. — Dosage de l'acide carbonique. — Il arrive fréquemment que les fabricants et même certains cultivateurs demandent au chimiste auquel ils adressent leurs échantillons de phosphorite à analyser, quelle quantité d'acide sulfurique il faut employer pour transformer cette matière en superphosphate. Pour répondre à cette question, le chimiste, après avoir dosé l'acide phosphorique, déterminera dans l'échantillon la quantité de carbonate. Il dosera l'acide carbonique par la méthode indiquée § 50, en opérant sur 10 grammes de matière finement pulvérisée et desséchée à 150°.

II. — PHOSPHATE PRÉCIPITÉ. — NOIR D'OS. — CENDRE D'OS.

205. — Dosage de l'acide phosphorique total. — On prend 20 grammes de la matière broyée dans un mortier et bien mélangée, on les traite par l'acide azotique étendu de son volume d'eau (40 à 50 centimètres cubes d'acide) après digestion à chaud, on filtre et l'on étend à 1000 centimètres cubes. Dans 50 centimètres cubes de cette liqueur on dose l'acide phosphorique par la solution titrée d'urane avec toutes les précautions connues (v. § 70).

206. — Dosage de l'acide soluble dans le citrate. — Il arrive fréquemment que l'acheteur de phosphate précipité désire connaître le taux d'acide phosphorique soluble dans le citrate. Pour cette détermination on mélange intimement l'échantillon, d'ailleurs très-homogène d'ordinaire, et l'on en pèse exactement 2 grammes qu'on traite par le citrate d'ammoniaque (v. § 74), le résidu lavé est dissout dans l'acide nitrique, on étend à 100 centimètres cubes et on dose l'acide phosphorique non attaqué, par la solution d'urane dans 50 centimètres cubes de cette liqueur. On calcule, par différence, le taux de l'acide bibasique (soluble dans le citrate).

VI. — ENGRAIS PHOSPHATÉS ET AZOTÉS.

I. — POUDRE D'OS. — TOURNURE D'OS. — NOIR DES RAFFINERIES.

207. — État naturel. — La poudre ou la tournure d'os sont livrés à des états très-variables de finesse. Si la poudre est fine, on fait l'analyse sur 10 grammes de matière, si elle est grossière on en emploie 50 grammes. La valeur agricole de la poudre d'os ne dépend pas seulement de sa teneur en azote et en acide phosphorique, mais beaucoup aussi de son état de division; plus elle est fine, plus grande est sa dissémination dans le sol et, par

conséquent, plus rapide son action sur la végétation. Il importe donc de noter, à l'aide de tamisage sur des tamis dont les mailles varient de 0^m,001 à 0^m,005, le degré de finesse de la tournure d'os soumise à l'analyse. — En général, on se borne à doser le taux de l'azote et de l'acide phosphorique total.

On pèse 10 grammes ou 50 grammes de poudre d'os, suivant la grosseur du grain, on les dessèche complètement à 110°; on les calcine dans une capsule de platine et l'on note le poids du résidu. Ce dernier est attaqué à une douce chaleur par l'acide azotique et la solution étendue à 1000 centimètres cubes. On lave, dessèche, calcine et pèse le résidu insoluble dans l'acide.

208. — Dosage de l'acide phosphorique total. — Pour les poudres fines on prend 50 centimètres cubes de liqueur (correspondant à 0^{gr},500 de matière) en neutralisant avec de la soude (pas avec de l'ammoniaque), de façon que la liqueur n'ait plus qu'une très-faible réaction acide, et l'on titre par la solution d'urane.

209. — Tournure d'os grossière. — Les 50 grammes de tournure sont calcinés dans le moufle sur une feuille de platine, on pèse les cendres, on les broie et on les mélange intimement. On en prend le cinquième en poids qu'on traite comme précédemment par l'acide nitrique, on étend à 1000 centimètres cubes et on procède comme il vient d'être dit au dosage de l'acide phosphorique.

210. — Dosage de l'azote. — Sur un gramme environ de poudre d'os fine on dose l'azote par la chaux sodée. — Pour la tournure, il faut moudre dans le moulin à engrais 25 à 30 grammes avant de prendre l'échantillon à analyser (¹). — Si la tournure renferme beaucoup de ma-

(¹) Le meilleur modèle de moulin à engrais est celui qu'a construit, sur mes indications, M. Lenoir, mécanicien à Raon-l'Étape (Vosges).

tières étrangères, on l'attaque par l'acide sulfurique et l'on procède comme il est dit au § 198, au sujet du dosage de l'azote dans les matières hétérogènes.

II. — SUPERPHOSPHATES. — PHOSPHO-GUANO. — GUANO DISSOUS, ETC.

211. — **Nature diverse de ces engrais.** — L'industrie livre aujourd'hui sous des noms divers, des matières phosphatées d'origines différentes, traitées par l'acide sulfurique et dont une partie plus ou moins considérable de l'acide phosphorique est devenue soluble, soit dans l'eau (PhO^3 soluble), soit dans le citrate d'ammoniaque (phosphate bibasique de chaux, d'alumine, de fer, etc.).

Il y a deux cas principaux à considérer dans l'analyse des superphosphates : les uns, préparés avec des poudres d'os, du noir animal, du guano, du phosphate précipité provenant de la dégelatinisation des os, ne renferment que des traces de phosphate de fer ou d'alumine, négligeables dans presque tous les échantillons de ces provenances ; les autres, obtenus avec des coprolithes, des phosphorites ou des phosphates minéraux d'origines diverses, contiennent presque toujours des quantités de fer et surtout d'alumine qui obligent à recourir à une méthode spéciale. — Nous allons décrire successivement les procédés applicables à ces deux classes de superphosphates.

Il y a aussi lieu de doser l'azote ammoniacal et l'azote organique dans les superphosphates d'os, les guanos dissous, le phospho-guano, qui en renferment des quantités variables, mais dont on doit tenir compte à raison de la plus-value qu'ils donnent à l'engrais phosphaté.

Presque toujours, dans l'analyse d'un superphosphate, il faut doser l'acide phosphorique sous ses trois formes de combinaison, savoir : 1° acide phosphorique soluble dans

l'eau; 2° acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque et insoluble dans l'eau (acide phosphorique rétrogradé, phosphate bibasique de chaux et phosphate de fer); 3° enfin, acide phosphorique insoluble dans l'eau et dans le citrate, mais soluble dans les acides minéraux étendus.

1^{er} cas. — Superphosphates exempts d'alumine et de fer. — Après avoir mélangé aussi intimement que possible, l'échantillon envoyé pour l'analyse, on en pèse exactement 20 grammes qu'on triture ensuite, avec précaution, dans un mortier en présence d'une petite quantité d'eau (50 à 60 centimètres cubes). On décante dans un vase jaugé de 1000 centimètres cubes et on répète la trituration avec l'eau jusqu'à ce qu'on ait mis en suspension dans le liquide tout le superphosphate complètement pulvérisé. On lave le mortier et l'on réunit avec soin les eaux de lavage à la solution obtenue dans le broyage; on étend à 1000 centimètres cubes, en remplissant le flacon jusqu'au trait; on bouche hermétiquement et l'on agite vivement le tout, à plusieurs reprises, pendant un quart d'heure ou 20 minutes. Il est inutile de prolonger davantage le contact de l'eau avec le superphosphate : en tout cas, on ne doit jamais le laisser durer au delà de deux heures.

On filtre alors le liquide et lorsqu'on a versé tout le contenu du flacon sur le filtre, on réunit avec soin, sur ce dernier, le résidu insoluble. On enlève alors la solution filtrée et l'on continue à laver le résidu insoluble jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau : 200 à 300 centimètres cubes d'eau suffisent en général pour atteindre ce but. On jette cette eau de lavage, l'opération étant destinée seulement à enlever la solution d'acide phosphorique soluble qui imprégnait le résidu. On dessèche avec précaution le résidu insoluble, on le détache du filtre et l'on en prend exactement le poids. On mélange intimement le résidu en

le broyant dans un mortier. Nous reviendrons tout à l'heure à l'examen de cette matière.

212. — Dosage de l'acide phosphorique soluble.
— On mesure 50 centimètres cubes du liquide filtré, correspondant à un gramme de superphosphate et l'on y dose l'acide phosphorique soit par la liqueur d'urane, avec toutes les précautions indiquées page 88, § 70, soit par le mélange magnésien.

213. — Dosage de l'acide phosphorique rétrogradé et de l'acide insoluble. — On pèse 2 grammes du résidu insoluble, qu'on traite par le citrate d'ammoniaque et qu'on lave, en suivant les indications données § 74. Le résidu, complètement lavé, est dissous dans quelques centimètres cubes d'acide azotique, on étend d'eau, environ jusqu'à 50 centimètres cubes, puis, après avoir ajouté de la solution de soude, en quantité suffisante pour neutraliser presque tout l'acide nitrique libre, on traite la liqueur par la solution d'urane. — Sur deux autres grammes du résidu, on dose l'acide phosphorique total, en traitant la matière par l'acide nitrique, filtrant, ajoutant de la soude et titrant par l'urane. La différence dans les taux d'acide phosphorique trouvés par ces deux dosages correspond au taux de l'acide soluble dans le citrate.

On peut aussi suivre, pour le dosage simultané des acides phosphoriques rétrogradé et insoluble, la méthode suivante : On prend 2 grammes de résidu, on les attaque par l'acide nitrique faible, on filtre, et l'on étend à 100 centimètres cubes. On neutralise par l'ammoniaque, on redissout le précipité par l'addition d'acide acétique; on recueille, lave et pèse le phosphate de fer insoluble, s'il est en quantité appréciable. — La liqueur filtrée est précipitée, à chaud, par l'oxalate d'ammoniaque, et après séparation de la chaux, l'acide phosphorique est dosé par le mélange magnésien. On a ainsi la somme des acides rétrogradé et insoluble.

On opère de la même manière sur 2 grammes de résidu préalablement traité par le citrate d'ammoniaque, et l'on retranche le poids d'acide phosphorique obtenu, du poids trouvé dans le dosage précédent. — On a ainsi, par différence, le taux de l'acide dit rétrogradé.

214. — **Remarque importante.** — Il ne faut jamais recourir, comme le font certains chimistes, à l'emploi de l'oxalate d'ammoniaque pour le dosage du phosphate bibasique (rétrogradé). Frésenius, Neubauer et Lücke ont démontré, dans leur mémoire sur l'analyse des engrais phosphatés, que l'oxalate d'ammoniaque dissout des quantités quelquefois très-considérables de phosphate de chaux tribasique. J'ai maintes fois vérifié le fait, et j'ai pu me convaincre des erreurs *très-notables* qu'on commet dans le dosage du phosphate dit rétrogradé en employant l'oxalate. Je ne saurais trop recommander de ne jamais recourir à ce réactif dans les analyses de superphosphates; le citrate d'ammoniaque, employé avec les précautions indiquées, dès 1871, par Frésenius, Neubauer et Lücke, donne, au contraire, constamment les meilleurs résultats.

215. — **Dosage de l'azote.** — Les superphosphates fabriqués avec les os ou avec des produits qui en proviennent, renferment généralement un peu d'azote, de 0,25 à 1 p. 100. On dose cet élément sur 2 grammes de la matière primitive convenablement mélangée, par la méthode de la chaux sodée, décrite pages 21 et suivantes.

Si le superphosphate est enrichi en azote par l'addition de sulfate d'ammoniaque, on dose l'ammoniaque par la magnésie sur 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée (v. § 200).

2^e cas. — *Superphosphates riches en fer et en alumine.* — Tous les superphosphates fabriqués avec les coprolithes, les phosphorites et autres phosphates fossiles, renferment des quantités variables de fer et d'alumine qui rendent

inexact le dosage par l'urane et qui donnent même lieu, par le procédé reposant sur la séparation du fer par l'acide acétique, à des incertitudes qui m'engagent à recommander, comme seule méthode convenable, le dosage par le molybdate. — On opère sur 10 à 20 grammes de superphosphate bien mélangé préalablement. On triture doucement dans une capsule la matière additionnée d'une petite quantité d'eau. On laisse la substance insoluble se déposer, on décante la liqueur surnageant sur un filtre et l'on répète ce traitement à l'eau froide tant que la liqueur obtenue est acide. Il faut éviter l'agitation avec de grandes quantités d'eau. Quand le lavage est terminé et la filtration achevée, on étend la liqueur à 1000 centimètres cubes.

216. — Dosage de l'acide soluble. — On prend 50 centimètres cubes de la solution aqueuse et l'on dose l'acide phosphorique par le molybdate en observant toutes les précautions décrites plus haut (§ 84).

217. — Dosage du rétrogradé et de l'insoluble. — Le résidu desséché est détaché du filtre et pesé. On en prend 1 gramme qu'on traite par l'acide nitrique, puis par le molybdate. On fait subir le même traitement à un autre gramme, préalablement épuisé par le citrate, et l'on a, par la différence des deux dosages, le taux des acides rétrogradé et insoluble.

On voit que dans l'analyse des superphosphates par les méthodes que je viens de décrire, on opère, pour chaque dosage, sur une quantité de matières bien homogène correspondant à un poids relativement considérable de matière première (10 ou 20 grammes). — Jamais, au laboratoire de la Station agronomique de l'Est, on n'opère directement sur 2 grammes du superphosphate à analyser, quantité beaucoup trop faible et qui peut introduire des erreurs graves dans les résultats, les superphosphates ne pouvant pas être séchés et rendus homogènes par un

broyage préalable. En lessivant 10, 15 ou 20 grammes de matière, au contraire, on obtient un résidu très-homogène et l'on atténue singulièrement l'erreur provenant d'un défaut d'homogénéité dans la matière première.

III. — GUANO DU PÉROU.

218. — **Caractères du guano pur.** — *a)* Coloration jaune-brun, poudre légère mélangée à des conglomerats plus ou moins volumineux très-friables, présentant dans la cassure des points blancs qui ont souvent l'aspect cristallin ou lamelleux.

b) Une petite quantité de guano pur, arrosé de quelques gouttes d'acide nitrique et évaporé à sec avec précaution, laisse un résidu d'un beau rouge pourpre (acide urique).

c) Broyé dans un mortier avec un lait de chaux ou de la chaux hydratée, le guano dégage beaucoup d'ammoniaque.

d) Arrosé avec une solution d'hypochlorite de chaux ou de la lessive de soude bromée, il dégage de l'azote; 1 gramme de guano peut donner jusqu'à 60 à 70 centimètres cubes de gaz.

e) Mis en digestion avec de l'eau chaude, le guano pur cède à l'eau environ 50 p. 100 de matières solubles; la solution de guano pur est couleur de vin de Madère; dans le cas d'un guano de mauvaise qualité, elle est jaune clair.

La solution présente les caractères suivants :

aa) Chauffée avec CaO.HO , ou NaO.HO , elle dégage une odeur fortement ammoniacale.

bb) Après addition de sel ammoniac et d'ammoniaque avec du chlorure de magnésium, précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

cc) Acide acétique et chlorure de calcium : précipité d'oxalate de chaux.

dd) Acide chlorhydrique et chlorure de baryum : précipité de sulfate de baryte.

f) Le guano pur perd, par calcination, 60 à 70 p. 100 de son poids.

g) La cendre doit être blanc grisâtre, jamais rouge; traitée par l'acide nitrique, elle doit donner lieu à un faible dégagement d'acide carbonique. Le résidu insoluble dans l'acide nitrique s'élève de 1 à 3 p. 100; la masse des sels alcalins fixes du guano, de 5 à 8 p. 100 du poids du guano.

219. — Analyse du guano. — Le taux de l'azote et celui de l'acide phosphorique servent à établir la valeur agricole du guano. Aujourd'hui, cet engrais est si peu homogène, sa composition tellement variable, que je conseille aux agriculteurs de renoncer complètement à l'employer jusqu'à ce que les vendeurs consentent à le livrer avec une garantie de titre en azote et en acide phosphorique. La plupart du temps, le dosage de ces deux éléments est seul demandé au chimiste. Voici comment on y procède :

a) Dosage de l'acide phosphorique. — On prend 300 à 500 grammes de guano (poudre et mottes) et on les triture doucement dans un grand mortier, pour les réduire en poudre fine; on tamise le tout.

On prend 2 à 3 grammes de guano pulvérisé qu'on chauffe à basse température d'abord, puis au rouge jusqu'à fusion, dans un grand creuset de platine, avec un mélange intime de 2 parties de soude anhydre et de 1 partie, en poids, de salpêtre ou de chlorate de potasse (8 à 10 grammes de ce mélange pour 2 à 3 grammes de guano).

Après refroidissement, on place le creuset et son contenu dans un verre, on y verse 150 centimètres cubes d'eau et l'on ajoute avec précaution de l'acide nitrique, on chauffe, concentre et sépare la silice insoluble : on étend jusqu'à 250 centimètres cubes la liqueur filtrée.

Dans 50 centimètres, on dose l'acide phosphorique par l'urane.

b) *Dosage de l'azote.* — Sur 0^{gr},500 de guano, on peut doser l'azote par la chaux sodée. Il faut opérer rapidement pour ne pas perdre d'ammoniaque.

Je préfère laver 20 à 25 grammes de guano, doser l'ammoniaque dans le liquide et l'azote organique dans le résidu. On peut aussi employer, pour doser l'ammoniaque toute formée, la méthode de Schloësing (lait de chaux), § 125.

c) *Dosage de l'humidité.* — On ne peut pas doser l'eau par simple dessiccation à 100°, parce que l'ammoniaque se dégage en partie avec l'eau.

On emploie 1 à 2 grammes de guano qu'on place dans un tube de Liebig à double courbure ; on met ce tube en communication, d'une part avec un appareil à dégagement continu d'hydrogène desséché, de l'autre avec un tube de Will et Varrentrapp contenant de l'acide sulfurique titré. On fait passer un courant lent d'hydrogène sur le guano, qui est maintenu, à l'aide d'un bain-marie dans lequel plonge le tube de Liebig, à la température de 98° à 100°. Cette dessiccation dure plusieurs heures ; il faut d'ailleurs s'assurer, par deux pesées consécutives accusant le même poids, que la matière ne perd plus rien. On dose l'ammoniaque, en prenant à nouveau le titre de l'acide sulfurique, et l'on défalque le poids trouvé de la perte totale subie par le guano. La différence fait connaître le taux de l'humidité.

220. — **Analyse complète du guano.** — Si l'on veut faire l'analyse complète d'un guano, ce qui est rarement nécessaire, on procède de la manière suivante : On prend 2 à 3 grammes de guano qu'on fond, comme il est dit plus haut, avec le mélange alcalin : on dissout les cendres dans l'acide nitrique, on évapore à sec et l'on sépare la silice qu'on pèse.

Dans la liqueur filtrée, on dose la chaux, la magnésie

et l'acide phosphorique par les méthodes ordinaires. Pour doser les alcalis, on incinère 2 grammes de guano, sans addition de sels, on dissout les cendres dans l'acide chlorhydrique, on sépare le sable et la silice, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on filtre. On précipite, à chaud, la liqueur filtrée par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on évapore et l'on calcine légèrement le résidu. On sépare la magnésie des alcalis en traitant le résidu par une solution concentrée d'acide oxalique pur, évaporant, calcinant et répétant cette opération plusieurs fois : on reprend par l'eau, on sépare la magnésie insoluble, on lave à chaud, on sursature le liquide par HCl, on évapore, on pèse les chlorures et l'on sépare la potasse par le platine, si l'on veut doser isolément la soude et la potasse.

A cette méthode, suivie dans les laboratoires des stations agronomiques de l'Allemagne, on peut très-bien substituer le procédé de dosage des alcalis, décrit à l'article *Analyse des matières silicatées*.

IV. — POUDRETTE, TOURTEAUX DE POISSON, TOURTEAUX DE COLLE, ETC.

221. — **Dosages à effectuer.** — Ces différents engrais d'origine animale et quelques déchets industriels d'origine végétale, tourteaux de colza, d'arachide, de coton, de palme, etc., tirent presque exclusivement leur valeur agricole de leur richesse en azote et en acide phosphorique. Leur teneur, assez faible en potasse en général, permet de les ranger dans la catégorie des engrais azotés et phosphatés. Les chimistes, à moins d'indications spéciales données par l'expéditeur, se bornent à doser l'azote organique et l'acide phosphorique total dans ces différents engrais.

222. — **Dosage de l'azote.** — On prend 25 à 30

grammes de l'engrais à analyser, qu'on dessèche complètement sur le bain de sable en notant la perte de poids résultant du départ de l'eau contenue dans la matière. On broie finement le résidu dans un mortier bien sec, on pèse 2 grammes de cette poudre s'il s'agit de poudrette, et 1 gramme seulement si l'on analyse un tourteau. On dose l'azote par la chaux sodée, avec toutes les précautions décrites §§ 25 et suivants.

223. — Dosage de l'acide phosphorique. — On incinère 10 grammes de la substance préalablement desséchée, et l'on traite par l'acide nitrique étendu le résidu de la calcination. On filtre après digestion d'une heure sur le bain de sable, on lave à l'eau distillée et l'on étend la liqueur à 1000 centimètres cubes. Dans 50 centimètres cubes, on dose l'acide phosphorique par l'urane (§ 72), ou mieux par le molybdate si l'on constate la présence de fer ou d'alumine (ce qui est rare) dans la liqueur nitrique.

224. — Dosage de la potasse. — Si l'on doit chercher la potasse, on reprend par l'acide chlorhydrique le résidu de la calcination de 5 à 10 grammes de l'engrais, on élimine la chaux, la magnésie, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique par les méthodes connues, et dans la liqueur obtenue on dose la potasse par le bichlorure de platine.

VII. — ENGRAIS PHOSPHATÉS ET POTASSIQUES.

CENDRES DE BOIS, DE HOUILLE, DE TOURBE.

225. — Cendres de bois brutes. — Je consacre plus loin un chapitre spécial à l'analyse complète des cendres des végétaux; aussi me bornerai-je ici à indiquer le dosage de la potasse et de l'acide phosphorique dans les cendres employées comme engrais.

De ces trois substances, la plus riche en matières ferti-

lisantes est la cendre de bois brute, c'est-à-dire non lessivée. Les cendres des végétaux contiennent de la potasse et de l'acide phosphorique, en quantité variable mais assez grande, généralement, pour présenter une véritable valeur comme engrais.

a) *Dosage de la potasse.* — Presque toujours un titrage alcalimétrique effectué sur la solution aqueuse des cendres, suffira pour fixer le chimiste sur le taux approximatif de la potasse : on effectuera ce dosage en traitant 25 grammes de cendres tamisées, par l'eau, étendant à 1000 centimètres cubes et titrant, avec l'acide sulfurique, 5 ou 10 centimètres cubes de la solution. Si l'on veut connaître exactement le taux de la potasse, on a recours à la séparation de cette base par le bichlorure de platine, en observant les précautions nécessaires pour ce dosage.

b) *Dosage de l'acide phosphorique.* — On traite par l'acide nitrique étendu, ajouté avec précaution, 10 grammes de cendres préalablement mises en suspension dans l'eau. Après digestion au bain de sable, on étend la dissolution nitrique à 1000 centimètres cubes, on filtre, et l'on dose l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, dans 50 centimètres cubes de la liqueur.

226. — **Cendres lessivées.** — Les cendres qui ont été épuisées par l'eau ne contiennent plus que des traces de potasse soluble tout à fait négligeables. On se bornera donc au dosage de l'acide phosphorique, qu'on fera exactement comme il vient d'être dit à propos des cendres brutes. On suivra la même marche pour l'analyse des cendres de tourbe et de houille, qui ne renferment que des quantités très-minimes et presque toujours négligeables de potasse.

VIII. — ENGRAIS POTASSIQUES.

SELS DE STASSFURT. — SALINS DU MIDI. — SALINS DE
BETTERAVE. — CHLORURE ET CARBONATE DE POTASSE.

227. — **Méthode de Stohmann.** — Dans presque tous les cas (si l'on excepte l'analyse du salpêtre) on n'a à doser que la potasse dans les engrais dits potassiques, cette base étant le seul élément qui serve à établir la valeur de la matière fertilisante. Les méthodes précédemment décrites, et notamment le dosage par le perchlorate d'ammoniaque (§ 80), s'adaptent très-bien à l'analyse de ces engrais. Je crois, cependant, devoir indiquer, en outre, la méthode due à Stohmann, appliquée, dans les stations allemandes et dans mon laboratoire, au contrôle des engrais de Stassfurt.

Elle repose sur ce fait que les chlorures doubles de platine et de baryum, de calcium et de magnésium sont solubles dans l'alcool, tandis que le chloro-platinate de potassium est à peu près complètement insoluble dans ce liquide. Il suffit donc, comme dans la méthode de Schlöesing, de séparer l'acide sulfurique avant de traiter la dissolution du sel par le chlorure de platine.

Voici comment on doit opérer : Le sel à analyser, bien mélangé, est broyé dans un mortier sec; on en pèse 10 grammes, qu'on place dans un matras à fond plat; on ajoute 250 à 000 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition bien marquée, sans se préoccuper s'il y a ou non un résidu insoluble dans l'eau. Lorsque le liquide bout, on y verse goutte à goutte une solution de chlorure de baryum, et l'on voit le sulfate de baryte se séparer presque instantanément. En opérant avec soin, on arrive à n'ajouter à la liqueur qu'un très-léger excès de

sel barytique. Le volume du précipité de sulfate de baryte étant presque insignifiant, il n'est presque jamais nécessaire de filtrer. On laisse refroidir, on étend la liqueur à 1000 centimètres cubes, et quand elle est entièrement éclaircie, on en prend 100 centimètres cubes (correspondant à 1 gramme de sel) : on verse dans la liqueur un excès de chlorure de platine ⁽¹⁾, et l'on évapore à sec au bain-marie. On reprend le résidu par de l'alcool à 90°, on laisse digérer, on décante, on lave le chloro-platinate de potassium à l'eau alcoolisée, et on le pèse, après l'avoir desséché, avec les précautions indiquées précédemment.

228. — Traitement des résidus de platine. — Cette méthode a l'inconvénient d'exiger de grandes quantités de chlorure de platine ; aussi, doit-on lui préférer la séparation par le perchlorate d'ammoniaque. Cependant, cet inconvénient est sensiblement atténué par la facilité avec laquelle le chlorure de platine peut être régénéré. Sans parler de la réduction par l'hydrogène, connue de tous les chimistes, je recommanderai le procédé de Knösel qui donne de bons résultats. Les résidus de platine (chloro-platinate solide) sont chauffés dans une capsule de porcelaine avec un excès de lessive de soude, et les eaux de lavage très-alcooliques versées dans la solution chaude. La réduction s'opère alors très-facilement ; le platine métallique se dépose dans le fond de la capsule à l'état de mousse, et l'on reconnaît que la réduction est terminée lorsque la liqueur surnageante est devenue à peu près incolore. On lave à l'eau bouillante d'abord, à l'eau froide ensuite, le platine réduit, et l'on prolonge les lavages à l'eau distillée jusqu'à cessation complète de réaction du chlore dans l'eau de lavage. On dessèche et calcine le pla-

(1) En quantité telle qu'on ait ajouté environ 2 grammes de platine supposé à l'état métallique.

tine réduit, qu'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique bouillant pour le purifier, puis par l'eau distillée et qu'on dissout enfin dans l'eau régale. Le chlorure de platine ainsi régénéré est, à plusieurs reprises, évaporé à sec au bain-marie et repris par l'eau pour chasser jusqu'aux dernières traces d'eau régale, puis dissous dans l'eau chaude.

229. — Présence du chlorure de magnésium. —

Il faut s'assurer que les engrais potassiques ne contiennent pas de magnésium à l'état de chlorure, sel dangereux pour la végétation. Lorsque les sels de Stassfurt ou les salins du Midi n'ont pas été soumis à une chaleur suffisante pour détruire le chlorure de magnésium, ils agissent comme un véritable poison sur les plantes : le chimiste devra donc toujours s'assurer qu'il n'existe pas de chlorure de magnésium en quantité sensible dans les engrais soumis à son examen.

IX. — ANALYSE DES ENGRAIS COMPLEXES.

230. — Composition hypothétique de l'engrais :

— Je supposerai un mélange de superphosphate, de nitrate de potasse ou de soude, de sulfate d'ammoniaque, de chlorure de potassium, de sulfate de potasse et de matières organiques azotées.

Un semblable mélange constitue l'engrais le plus complexe dont le chimiste puisse avoir à déterminer la composition. Je supposerai, en outre, que cet engrais contienne les matières fertilisantes suivantes :

1° Azote à l'état organique (insoluble).

2° Azote à l'état de nitrate.

3° Azote à l'état d'ammoniaque.

4° Acide phosphorique soluble dans l'eau ($\text{PhO}^5\text{CaO}2\text{HO}$).

5° Acide phosphorique soluble dans le $\left\{ \begin{array}{l} \text{PhO}^5 2\text{CaO HO} \\ \text{citrate d'ammoniaque} \dots\dots\dots \text{PhO}^5 \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{etc.} \end{array} \right.$

6° Acide phosphorique tribasique insoluble ($\text{PhO}^s 3\text{CaO}$).

7° Potasse à l'état de nitrate, sulfate ou chlorure.

Le tout, associé à des matières combustibles.

231. — **Marche à suivre pour l'analyse.** — On commence par mélanger aussi intimement que possible, dans un grand mortier, la totalité de l'échantillon envoyé au laboratoire; on en prélève 10 grammes qu'on dessèche à l'étuve, à 110° , pour connaître le taux de l'humidité. On pèse ensuite 50 grammes de la matière qu'on place dans un flacon en verre résistant, avec 700 à 800 centimètres cubes d'eau. On agite vivement à diverses reprises; au bout d'une heure de contact, l'on peut être certain que toutes les matières minérales solubles sont dissoutes. On décante sur un filtre, le liquide d'abord, le résidu ensuite; on reçoit la liqueur filtrée dans un vase jaugé d'un litre. On lave le résidu, sur le filtre, jusqu'à ce que la carafe jaugée soit remplie jusqu'au trait.

Dans presque tous les cas, un litre d'eau suffit pour épuiser complètement 50 grammes d'engrais; si, en examinant les dernières parties des eaux de lavage, on y constate encore la présence de substances minérales (PhO^s , Cl.), on continue à laver, en ayant soin, à la fin de l'opération, de mesurer exactement le volume total du liquide.

Le résidu avec son filtre est placé à l'étuve à 110° , complètement desséché, détaché du filtre, pesé et mis à part dans un flacon sec et bien bouché.

A. — DOSAGE DES MATIÈRES SOLUBLES DANS L'EAU.

232. — **Dosage de l'ammoniaque.** — On prend 25 ou 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée, et l'on y dose l'ammoniaque par la méthode décrite (§ 200).

233. — **Dosage de l'acide nitrique.** — On concentre 500 centimètres cubes de la solution à 100 centi-

mètres cubes environ ; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour détruire les carbonates qui pourraient s'y trouver ; on décante dans un vase jaugé de 100 centimètres cubes ; on lave la capsule et l'on achève de remplir le flacon jusqu'au trait. On dose l'acide nitrique dans cette liqueur par le procédé de Schloësing (§ 39). Pour cela, on détermine le volume de bioxyde d'azote fourni par 5, 10, 15 ou 20 centimètres cubes de la liqueur, qu'on emploie en quantité suffisante pour obtenir au moins 50 centimètres cubes de bioxyde. — Comparativement, on mesure le volume d' AzO^2 donné par 5 centimètres cubes de liqueur normale de nitrate de soude et l'on cherche dans les tables (*Nitrate de soude*) la quantité en poids d'azote nitrique que contient le volume de liquide employé. On connaît, par un simple calcul, le taux d'acide nitrique de l'engrais.

234. — Dosage de l'acide phosphorique soluble. — Dans 50 centimètres cubes du liquide primitif, on dose l'acide phosphorique par l'urane (§ 72) ou par l'acide acétique et le mélange magnésien, s'il y a un peu de phosphate de fer.

235. — Dosage de la potasse. — Dans 100 centimètres cubes du liquide primitif, on précipite la chaux, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique, par l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum : on filtre, on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique des nitrates. On reprend par l'eau et l'on dose la potasse par l'une des méthodes précédemment décrites.

B. — DOSAGE DES MATIÈRES INSOLUBLES DANS L'EAU.

236. — Dosage de l'azote. — On broie aussi finement que possible le résidu desséché, on en pèse deux grammes et l'on dose l'azote par la chaux sodée.

237. — Dosage de l'acide phosphorique insoluble. — On attaque 2 grammes du résidu homogène par l'acide nitrique, et dans la solution filtrée et étendue à 50 centimètres environ, on dose l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque. Si l'engrais renferme beaucoup de matières organiques, ce qui est le cas des poudrettes, il est préférable de calciner 5 à 10 grammes du résidu, de noter la perte qui fait connaître le taux de substances combustibles et de reprendre les cendres par l'eau fortement chargée d'acide nitrique. Les matières organiques doivent toujours être détruites, soit par l'action des oxydants (acide nitrique), soit par une combustion préalable, lorsqu'on fait usage du molybdate d'ammoniaque pour doser l'acide phosphorique.

238. — Dosage de PhO^3 soluble dans le citrate. — On prend deux grammes du résidu pulvérulent, on les traite par 30 à 40 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque ammoniacal; on maintient le mélange à 50° pendant deux heures environ en agitant fréquemment.

On décante sur un filtre, on lave à plusieurs reprises, avec du citrate étendu d'abord, puis à l'eau distillée. On place le filtre avec le résidu dans un matras, on y verse de l'acide nitrique et l'on dose l'acide phosphorique restant, par le molybdate d'ammoniaque. En retranchant le poids d'acide phosphorique trouvé, du poids du même corps précédemment obtenu de la même quantité de résidu, on a la teneur du résidu en acide phosphorique soluble dans le citrate. Une simple proportion permet d'établir la richesse de l'engrais primitif en acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

CHAPITRE IV.

ANALYSE DES VÉGÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX PRODUITS.

Analyse immédiate des végétaux. — Analyse du tabac. — Analyse des cendres des végétaux. — Dosage du tannin dans les écorces. — Analyse des fourrages; foin; paille. — Analyse des grains. — Analyse des tourteaux; drèches; sons. — Analyse des fourrages fermentés. — Analyse de la pomme de terre, du topinambour. — Analyse des betteraves. — Analyse de la bière, du vin. — Falsifications des vins. — Analyse des moûts, mélasses et vinasses. — Essai des vinaigres. — Essai des huiles végétales. — Falsifications.

I. — ANALYSE IMMÉDIATE DES VÉGÉTAUX.

239. — **Remarques générales.** — J'ai fait connaître dans les trois premiers chapitres les méthodes générales d'analyse et leurs applications à l'examen des sols, des eaux, des amendements et des engrais minéraux.

Je vais aborder maintenant l'analyse des produits végétaux et des matières que l'industrie en tire.

J'examinerai successivement les procédés analytiques qui permettent d'établir la composition immédiate des plantes, et en particulier celle des fourrages et des matières alimentaires; j'exposerai ensuite l'analyse des boissons et liquides fermentés.

240. — **Des principes immédiats des végétaux.** — L'analyse élémentaire d'une plante (§§ 15 et suivants) nous fait connaître les quantités de carbone, d'hydrogène,

d'oxygène, d'azote, que celle-ci a empruntées au sol et à l'air, mais elle nous renseigne très-imparfaitement sur la valeur nutritive du végétal, s'il s'agit d'un aliment, ou sur ses propriétés toxiques, médicamenteuses, si nous avons affaire à une plante vénéneuse ou médicinale. La séparation et le dosage des principes immédiats, cellulose, amidon, matière grasse, matières albuminoïdes, acides organiques, alcaloïdes, corps neutres, sucre, sels, etc., ont pour l'agriculteur une importance extrême. Les résultats qu'ils mettent entre ses mains lui permettent de fixer exactement la composition des rations de ses animaux, la valeur industrielle des produits (betteraves, pommes de terre, etc.), enfin, dans un certain nombre de cas, ils peuvent l'éclairer utilement sur le choix des engrais à appliquer à telle ou telle culture.

Bien qu'il y ait encore énormément à faire dans la voie que E. Chevreul a ouverte en 1824, par ses belles recherches sur l'analyse immédiate, nous sommes en mesure, dès à présent, de déterminer d'une façon suffisamment approchée, pour tous les buts que je viens d'énoncer, la composition de nos récoltes.

Je commencerai par décrire complètement l'analyse d'une plante prise comme type, le tabac, d'après le cours inédit de Schlöesing à l'École des manufactures de l'État; puis j'indiquerai, sous des rubriques spéciales, les méthodes dont je recommande l'emploi pour les analyses qui se présentent le plus souvent dans un laboratoire agricole. Cette marche me permettra de présenter à mes lecteurs un exposé à peu près complet de nos connaissances en analyse appliquée aux matières végétales.

A. — ANALYSE COMPLÈTE DU TABAC.

241. — **Substances à doser.** — Le tabac, comme tous les végétaux que nous pouvons avoir à analyser, renferme les principes immédiats suivants : acides malique,

citrique, oxalique, acétique, pectique ; amidon, cellulose, sucre ; principes solubles dans l'éther : graisse, résines, essence ; matières albuminoides ; il contient en outre un alcaloïde particulier, la nicotine, et enfin, comme toutes les plantes, des matières minérales qui constituent les cendres. Le tabac laisse, par incinération, environ 20 p. 100 de cendres rapportées au poids de la substance sèche.

Nous allons passer successivement en revue les méthodes de séparation et de dosage de ces divers principes.

242. — **Nicotine.** — Le tabac est caractérisé par cette substance ; sans elle il n'aurait aucune raison d'être préféré par ses consommateurs aux feuilles de tout autre

végétal. La proportion de la nicotine détermine l'emploi des feuilles en fabrication, et, dans les produits de la régie, elle doit être comprise dans des limites assez rapprochées ; double raison pour donner de l'importance à son dosage ; on y procède de la manière suivante :

Le tabac, réduit en poudre fine, est alcalinisé par de

Fig 31.

Appareil à déplacement de Schloesing.

l'ammoniaque destinée à déplacer la nicotine, puis épuisé par de l'éther dans un petit appareil à distillation continue ; cet appareil, d'une extrême simplicité, est représenté par la figure 31. Un ballon A, de 100 à 150 centimètres cubes,

porte un bouchon de liège à deux trous; dans l'un s'engage l'extrémité d'une allonge *c* dont la queue a été remplacée par un tube recourbé deux fois *dd'*; dans l'autre, pénètre un tube *b* reliant l'allonge au ballon, replié dans une rigole pleine d'eau RR, et faisant par conséquent l'office de réfrigérant. Le tabac, placé dans l'allonge sur un tampon de coton, est incessamment traversé par l'éther. Ce liquide dissout à la fois la nicotine et l'ammoniaque; et comme le gaz ammoniac passe à la distillation et se condense avec lui, le tabac se trouve baigné, pendant toute l'opération, dans un liquide alcalin dont la réaction assure le déplacement intégral de la nicotine. L'épuisement exige de 4 à 6 heures, après lesquelles on enlève l'allonge, et on procède à la distillation de l'éther, que l'on recueille dans un petit ballon suspendu à la rigole par un fil de cuivre. L'ammoniaque est éliminée avec l'éther : on s'arrête quand il ne reste plus à distiller qu'une dizaine de centimètres cubes, non sans s'être assuré que l'éther distillé en dernier lieu ne présente plus la moindre réaction alcaline, signe certain du départ complet de l'ammoniaque. La tension de vapeur de la nicotine, à la température d'ébullition de l'éther, est trop faible pour qu'il s'en perde une quantité notable pendant cette opération. L'alcali organique demeure donc tout entier, et seul de son espèce, dans le résidu. On transvase celui-ci dans une capsule en porcelaine; on rince le ballon, à deux reprises, avec de petites quantités d'éther pur qu'on verse à leur tour dans la capsule; puis on laisse évaporer à l'air libre. Il reste un mélange poisseux, presque sec, de nicotine, de résines vertes ou jaunes, de corps gras, dans lequel l'alcali va être déterminé au moyen d'acide sulfurique titré. L'équivalent de la nicotine $C^{20}H^{14}Az^2$, est rigoureusement neutralisé par l'équivalent d'acide sulfurique. Le poids d'acide employé, multiplié par le rapport $\frac{1.62}{40}$, donne donc celui de la

nicotine dosée. Dans les essais alcalimètres, les chimistes ont l'habitude de se guider sur les indications de la teinture de tournesol versée d'avance dans la liqueur ; il faut ici procéder autrement, en raison de la coloration de la liqueur et de la présence des corps résineux. On verse l'acide goutte à goutte, en malaxant la matière jusqu'à ce que la résine, intimement mêlée au début avec la nicotine, commence à se séparer : les essais de la réaction du liquide par le papier de tournesol, alternent dès lors avec les additions d'acide. Tant que le volume du liquide est très-petit, on se borne à y plonger un fil de platine qu'on appuie ensuite sur du papier rouge, humide et bien lavé ; la quantité de nicotine perdue pour produire la tache bleue est tout à fait négligeable. Plus tard, quand la liqueur est étendue et a perdu, en grande partie, son caractère alcalin, des indications de ce genre seraient insuffisantes ; mais alors on peut, sans inconvénient pour la précision du dosage, imbiber du liquide des bandes de papier bleu et rouge. Les indications du papier ne sont fidèles qu'après sa dessiccation à l'air libre ; mais il n'est pas nécessaire d'attendre l'effet de cette dessiccation après chaque addition d'acide : quand on approche de la neutralisation, on range par ordre, sur une plaque de verre les papiers employés aux essais successifs et on inscrit les lectures de la burette qui leur correspondent. Quand tous sont secs, on discerne sans peine le papier et, par conséquent, la lecture correspondants à la neutralité exacte.

La quantité de tabac employée est ordinairement de 10 grammes. L'acide titré contient 5 gr. SO^3 réel par litre. Le dosage peut très-bien être fait à une division près de la burette, équivalant à $0^{\text{m}},5 \text{ SO}^3$ ou à 2 milligrammes de nicotine. Ainsi, quand un tabac renferme seulement 1 p. 100 d'alcali, les 10 grammes en contiennent 100 milligrammes qui sont dosés à 2 milligrammes près, c'est-à-

dire au $\frac{1}{50}$. L'approximation est naturellement plus grande quand le tabac est plus riche.

243. — Dosage des acides malique et citrique.

— L'abondance des bases dans les cendres mises en regard de la proportion d'acides minéraux, démontre l'existence dans le tabac d'une quantité considérable d'acides organiques. Les seuls acides malique et citrique y entrent dans la proportion de 10 à 14 p. 100. Ils y sont toujours associés ; leur union n'est pas d'ailleurs spéciale au tabac ; dans la plupart des végétaux où l'un d'eux a été signalé, on trouve l'autre, en se donnant la peine de le bien chercher. Les solubilités des malates et citrates d'une même base ne présentent pas en général de différence bien tranchée ; et quand il s'en trouve, le sel le moins soluble est retenu en dissolution par le sel le plus soluble ; il ne faut donc pas songer à séparer les deux acides par le procédé si général qui consiste à précipiter un corps nettement, d'un seul coup, au moyen d'un réactif employé en léger excès. On est obligé d'avoir recours à la précipitation fractionnée, sous la condition de savoir discerner le moment où l'un des acides étant précipité, la précipitation de l'autre va commencer. Ce sont les sels plombiques qui se prêtent le mieux à ce genre de séparation, non qu'ils diffèrent beaucoup dans leur rapport avec l'eau : le citrate est presque insoluble, et le malate se dissout en bien faible quantité ; mais ils offrent, dans certaines conditions, des écarts assez grands de solubilité, dont l'analyste peut profiter comme on va le voir.

244. — Principe de la méthode. — On dissout dans l'eau un poids connu de malate neutre de potasse, de soude ou d'ammoniaque, puis on ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, une dissolution étendue d'acétate de plomb ; chaque goutte forme un précipité qui se redissout aussitôt ; mais il arrive bientôt que la liqueur, parais-

sant saturée, refuse de dissoudre ainsi du malate de plomb ; c'est ce qu'annonce la permanence du précipité. On s'arrête alors, et on détermine la quantité d'oxyde de plomb employée, ce qui sera facile si l'on a fait usage d'une dissolution titrée d'acétate. On la trouve comprise entre les 16 et 18 centièmes du poids d'oxyde de plomb nécessaire pour convertir en malate plombique neutre la totalité de l'acide malique.

En répétant la même expérience avec un poids déterminé de citrate alcalin, on obtient exactement le même résultat ; le précipité permanent apparaît quand on a versé les 16 à 18 centièmes du poids d'oxyde de plomb qu'exigerait l'acide citrique pour former un citrate neutre.

Jusqu'ici, aucune différence entre les deux sortes de sels. Mais en prenant un mélange de malate et de citrate à base alcaline, et recommençant l'expérience, on obtient un précipité de citrate de plomb bien avant d'avoir ajouté les 16 à 18 p. 100 de l'oxyde correspondant, en équivalents, aux deux acides. Le citrate de plomb est, en effet, moins soluble que le malate de plomb dans les malates alcalins. Remarquons que le citrate précipité sera exempt de malate, puisque la dissolution n'est point saturée de malate de plomb. On entrevoit de suite la possibilité d'une séparation assez exacte, si l'on arrive à discerner le moment où, le citrate étant précipité, de nouvelles additions d'acétate détermineraient la précipitation du malate. Cela est facile : l'acide acétique dissout instantanément le malate de plomb, et reste sans action sur le citrate ; des essais successifs de la liqueur, fondés sur cette différence, guideront l'opérateur.

245. — **Séparation des deux acides.** — J'envisagerai maintenant le cas le plus simple, celui où il s'agit d'analyser un mélange d'acides malique et citrique purs, exempts de toute autre substance.

Après neutralisation par l'ammoniaque, on rend à la dissolution, par quelques gouttes d'acide acétique, une réaction légèrement acide, puis on y verse lentement, en remuant sans cesse, une dissolution étendue d'acétate de plomb (4 d'eau, 1 de dissolution saturée à froid) : on s'arrête à l'apparition d'un précipité permanent. Après quelques minutes de repos, la partie supérieure de la liqueur est éclaircie ; on en sépare, à l'aide d'une pipette, environ un centimètre cube qu'on dépose dans un verre à pied ; on y laisse tomber une goutte de dissolution très-étendue d'acétate de plomb, puis une goutte d'acide acétique : le précipité ne se dissolvant pas, on continue les additions d'acétate, alternées avec des essais successifs, jusqu'à ce que le précipité formé dans les conditions prescrites disparaisse dans la goutte d'acide acétique. A ce moment, l'acide citrique est presque entièrement séparé. Après chaque essai, il faut restituer à la liqueur le centimètre cube qu'on lui a emprunté ; mais avant, il convient de neutraliser la goutte d'acide ajoutée, sans quoi l'acidité de la liqueur deviendrait trop grande. La neutralisation est faite avec de l'ammoniaque très-étendue, enfermée dans une burette. Par une épreuve préalable, on a déterminé combien il faut de gouttes pour en neutraliser une d'acide acétique.

Le citrate de plomb formé est exactement neutre : on l'isole par la filtration, puis on le lave. On sait que l'eau décompose ce sel en citrate basique insoluble et citrate acide soluble ; on ne peut donc l'employer. En lui ajoutant quelque peu d'acétate, on empêcherait cette décomposition ; mais alors le citrate neutre, qui a une grande tendance à s'emparer d'un excès d'oxyde, deviendrait basique. Le mieux est de verser dans l'eau destinée au lavage quelques gouttes d'acétate et d'acide acétique : dans une pareille liqueur, le citrate neutre est en quelque sorte équi-

libré; l'acétate empêche la formation d'un sel acide; l'acide empêche celle d'un sel basique. Au reste, on abrège le plus possible ce lavage, et on remplace l'eau par l'alcool à 36° récemment bouilli et refroidi, on continue à laver jusqu'à ce que toute la liqueur filtrée contienne parties égales d'eau et d'alcool.

Dans ce mélange, le citrate demeuré jusque-là en dissolution, se précipite, en entraînant du malate de plomb. L'ensemble des deux précipités ne représente qu'une très-faible fraction du poids des deux acides. Après l'avoir à son tour filtré et lavé à l'alcool, on passe au traitement du liquide, qui ne contient plus que de l'acide malique. Il ne faudrait pas y verser immédiatement l'acétate de plomb : la présence de l'alcool déterminerait la formation d'un malate basique de composition variable. On commence donc par évaporer l'alcool, le résidu de l'évaporation est traité par l'acétate en excès sensible, puis on verse sur le tout 5 à 6 fois son volume d'alcool à 36°, additionné de $\frac{1}{200}$ environ d'acide acétique. Le malate de plomb se précipite entièrement à l'état de malate neutre. On le filtre après quelques heures de repos.

Nous voici en définitive en présence de trois filtres, contenant, le premier du citrate de plomb, le deuxième une petite quantité de malate et de citrate, le troisième du malate. On les fait sécher tous trois à 100° dans l'étuve de Gay-Lussac (fig. 32); on traite ensuite le contenu du premier et du troisième filtre, comme s'il s'agissait de déterminer la capacité de saturation d'un acide par son sel de plomb. Ainsi on fait tomber la majeure partie du citrate dans une capsule de porcelaine vernie de toutes parts, et tarée : on pèse, et on procède à la combustion. La quantité de litharge étant trouvée après les manipulations d'usage, on déduit par différence le poids d'acide citrique et l'on compare ensuite entre eux les deux poids d'acide et de base,

pour vérifier s'ils correspondent à la formule du citrate de plomb séché à 100° , $C^{12}H^6O^{11}$, $3PbO,HO$. La vérification doit se faire avec une grande approximation, sinon on peut être sûr que les acides étaient mêlés à quelque subs-

Fig. 39.

Étuve de Gay-Lussac.

tance étrangère. Pour achever la détermination de l'acide citrique, il reste à incinérer le filtre, à peser la litharge représentant le citrate demeuré adhérent au papier, et à en déduire le poids d'acide correspondant.

246. — Dosage de l'acide malique. — La détermination de l'acide malique se fait avec le troisième filtre exactement comme celle de l'acide citrique.

Quant au filtre intermédiaire, on se borne à l'incinérer pour déterminer la litharge; il y en a assez-peu pour qu'il soit permis de supposer, sans erreur bien sensible, que le précipité se compose, par parties égales, de malate et de citrate; on calculera donc la quantité de chacun des deux acides qui correspond à la moitié du poids de la litharge.

Les vérifications de ce procédé, faites sur des poids connus et variés de bimalate d'ammoniaque et d'acide citrique pur, ont permis à Schloësing d'affirmer qu'on atteint dans la détermination des deux acides, une approximation comprise entre $\frac{1}{16}$ et $\frac{1}{128}$.

On remarquera que le procédé fournit, outre les résultats des dosages, la vérification de la pureté des composés dosés, vérification qu'on ne doit jamais négliger, surtout dans les opérations de l'analyse immédiate.

Nous sommes en mesure de séparer les acides quand ils sont purs et simplement mêlés l'un à l'autre; il faut apprendre maintenant à les extraire en cet état d'une substance végétale, le tabac par exemple.

247. — Extraction des acides malique et citrique. — On ne peut guère préparer la dissolution des acides ou de leurs sels alcalins en traitant la substance par l'eau ou par l'alcool; l'un ou l'autre de ces liquides dissoudrait, avec les malates et citrates, diverses substances dont la séparation serait ensuite fort difficile, sinon impossible. Il vaut mieux recourir à l'éther, qui ne dissout en général ni les combinaisons salines, ni les matières azotées, ni celles qu'on appelle extractives : il s'empare des résines, graisses, essences; mais la séparation de ces corps ne présente aucune difficulté. L'emploi de l'éther exige que les acides organiques soient, au préalable, isolés par un acide plus énergique, tel que l'acide sulfurique; car il ne les dissout que s'ils sont libres : comme les acides y sont assez peu solubles, il faut se ménager le moyen de laver la substance avec une grande quantité de dissolvant, condition qu'on remplit facilement en se servant de l'appareil à distillation continue déjà décrit (p. 259, fig. 31), et en y prolongeant la circulation de l'éther aussi longtemps qu'il est nécessaire.

Voici comment Schloesing recommande de procéder : On examine d'abord les cendres de la substance, pour calculer la quantité minima d'acide sulfurique à employer; il est clair que cette quantité correspond à l'excès des bases sur les acides minéraux. Par exemple, dans la cendre du tabac on trouve 60 p. 100 de carbonate de chaux, 10 p. 100

de carbonate de potasse, 5 de magnésie; le tout correspond à 64 p. 100 d'acide sulfurique réel, SO^3 . Or, 10 grammes de tabac, quantité suffisante pour l'extraction proposée, contiennent 2 grammes de cendres; il faudra donc employer au moins 64 p. 100 de 2 grammes, soit 1^{er},3 de SO^3 . Pour assurer le déplacement complet des acides organiques, on doublera cette dose et on pèsera environ 3 grammes d'acide monohydraté. On les étendra de 4 à 5 fois leur poids d'eau et on versera le mélange sur les 10 grammes de tabac, dans le mortier même où ils ont été broyés. Pour répartir l'acide uniformément, on réunit à plusieurs reprises la matière devenue pâteuse au fond du mortier, et on la presse fortement avec le pilon pour extravaser les sucs.

Sous la forme qu'elle a prise, la matière serait presque impénétrable à l'éther : on la divise, en la mêlant avec de la ponce en très-petits fragments; cette ponce remplit un autre office : en s'imbibant de l'excès des sucs acides, elle les retient et empêche l'éther de les chasser devant lui par simple déplacement. Au fond de l'allonge A de l'appareil à déplacement, on a mis un tampon de coton très-lâche, et de la ponce par-dessus : on y verse le mélange, on essuie le mortier et le pilon avec du papier buvard qu'on introduit à son tour dans l'allonge, et on procède à l'épuisement.

Tous les acides organiques, pour peu qu'ils soient solubles dans l'éther, finissent par être complètement dissous. Les acides oxalique et tartrique le sont en quelques heures. Il en faut davantage, une quinzaine, pour les acides malique et citrique. L'épuisement est terminé lorsqu'une petite quantité d'éther recueillie à l'issue de l'allonge et évaporée à l'air, ne laisse pas trace d'acide dans le résidu aqueux de l'évaporation. L'éther ne dissout ni l'acide nitrique ni l'acide chlorhydrique de la substance; du moins

on n'en trouve pas dans la liqueur après l'épuisement; il dissout quelques traces d'acide phosphorique; quant à l'acide sulfurique, il demeure tout entier dans la substance, s'il est étendu de 7 à 8 fois son poids d'eau; or, au moment de l'emploi, il a été étendu de 4 à 5 parties d'eau, et comme la moitié passe à l'état de sulfate, le reste est dissous dans 8 ou 10 parties, et résiste absolument à la dissolution par l'éther.

Après l'évaporation, on trouve sur la paroi du ballon, tantôt des gouttelettes d'apparence oléagineuse, presque incolores⁽¹⁾, tantôt des cristaux, également incolores, d'acides oxalique et tartrique formant, quand ils sont en certaine quantité, une couronne continue au niveau de l'éther. Pour dissoudre les acides, tout en laissant dans l'éther les corps étrangers qu'il a dissous, on verse dans le ballon quelques grammes d'eau, et on les agite avec l'éther; il faut prendre garde de mêler trop brusquement les deux liquides : les gouttelettes d'eau pourraient s'envelopper d'une couche de matières grasses, précipitées de l'éther, et refuser dès lors de se réunir. Tels sont les globules de beurre dans le lait. La dissolution acide est soutirée avec une pipette effilée; plusieurs lavages à l'eau suivent le premier, puis les liquides sont réunis dans un petit verre de Bohême qu'on expose à une douce chaleur pour éliminer l'éther dissous par l'eau; ils sont à peine colorés en jaune clair; ce qu'ils contiennent de matières autres que les acides est négligeable.

Ils ne renferment que 4 acides quand on opère avec le tabac, ce sont les acides acétique, oxalique, malique, citrique. On les neutralise par l'ammoniaque : le tournesol est ici superflu; le moindre excès d'alcali est annoncé par un

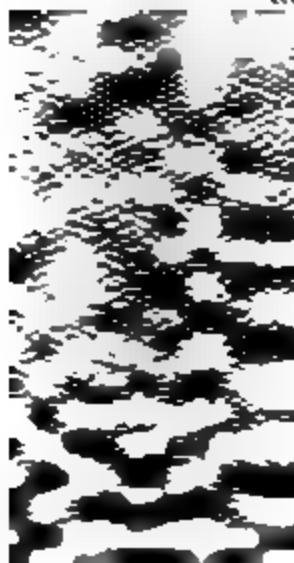
(¹) Ce sont des dissolutions aqueuses concentrées d'acides malique et citrique.

brunissement sensible de la liqueur; on le fait disparaître en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique. L'acide oxalique est précipité par une dissolution étendue d'acétate de chaux; l'excès de réactif doit être aussi faible que possible, parce que, en présence d'un excès notable de sels calcaires, le malate et le citrate de plomb qu'on précipitera bientôt, entraînent les malate et citrate de chaux. L'oxalate de chaux, bien déposé, est filtré, lavé, séché. On pourrait doser immédiatement la chaux et en conclure l'acide oxalique; il vaut mieux le recueillir sur un filtre taré qu'on pèse après dessiccation de l'oxalate, on a ainsi le poids du sel; la chaux étant ensuite déterminée, il faut que sa quantité corresponde à la formule de l'oxalate calcaire, desséché à 100° , $C'O^*, 3CaO, 4HO$. On vérifie, de cette façon, que l'oxalate était pur et ne contenait pas quelque corps étranger.

Dans la liqueur filtrée, les acides malique et citrique se trouvent précisément en l'état voulu pour l'application du procédé de dosage qui a été décrit; les quelques milligrammes d'acide phosphorique entraînés par l'éther se précipitent avec le citrate, à l'état de phosphate de plomb. On retrouve ce dernier après la combustion du sel et la dissolution de la litharge par l'acide acétique; on peut dès lors le séparer, le déterminer et défalquer son poids de celui du citrate.

Quant à l'acide acétique extrait du tabac avec les autres acides, on n'en tient aucun compte; nous allons donner le moyen de le déterminer directement.

248. — **Acide acétique.** — La solubilité des acétates dans l'eau et l'alcool s'oppose à l'emploi des précipitants, comme agents de séparation; mais l'acide acétique est volatil, et ce caractère, trop souvent négligé par les analystes dans une foule de cas où il pourrait être mis à profit, nous permet de le déterminer très-simplement.



C'est par un courant de vapeur que nous entrainerons l'acide acétique, mis, au préalable, en liberté par un acide fixe; il est clair que la quantité de vapeur nécessaire sera d'autant moindre et l'opération d'autant plus rapide que l'acide acétique sera concentré dans un moindre volume de dissolution. Cette condition sera remplie de la manière suivante : La substance organique (10 grammes de tabac) sera réduite en poudre, humectée avec peu d'eau et enfarinée avec de l'acide tartrique en poudre fine. Aussitôt

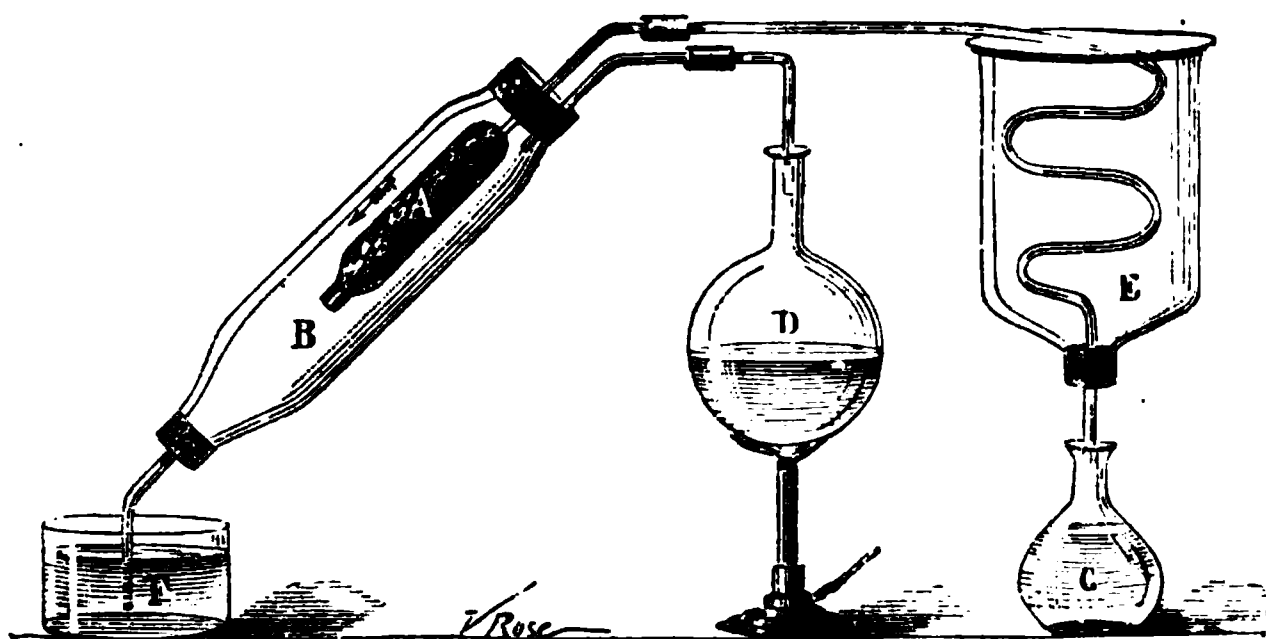


Fig. 33.

Appareil pour le dosage de l'acide acétique.

après, nous l'introduirons dans un tube en verre A, où elle sera maintenue entre deux tampons de coton ou d'amiante; ce tube sera fixé dans un manchon de verre B; une de ses extrémités qui aura été étirée, sortira du manchon pour se relier à un petit serpentín E entouré d'eau froide. Quand ces dispositions seront prises, nous mettrons le manchon en communication avec un ballon D plein d'eau bouillante, la vapeur arrivant dans le manchon B circulera autour du tube A qui contient la substance. Elle s'échappera par l'extrémité libre à ce moment, car on ne l'a pas encore fermée par le bouchon traversé par le tube F. Après 15 à 20 minutes, c'est-à-dire lorsque le tube A se trouve à la

température de la vapeur, on ferme B avec un bouchon muni d'un tube plongeant dans de l'eau, F. La vapeur ne trouvant plus d'issue traverse le mélange du tube A, et comme elle est sèche, puisque toutes les parties de A sont à sa température, il n'y a aucune condensation à craindre et l'acide acétique volatil est entraîné par elle dans le serpentin E, où il se condense, et se rend dans le vase G, contenant quelques gouttes de teinture de tournesol. Après 20 minutes de fonctionnement on peut être certain de l'entraînement complet de l'acide acétique. Ce dernier, recueilli dans le ballon G, sera neutralisé à mesure qu'il arrivera, par une liqueur titrée de baryte, en sorte que son dosage se trouvera terminé quand la substance aura perdu tout son acide volatil. Il n'y a aucun entraînement mécanique de l'acide tartrique si l'on a soin de donner au tube H de sortie de la vapeur acide, 8 millimètres de diamètre intérieur (').

On a compris que l'emploi du manchon a pour but d'éviter les condensations de vapeur dans le tube; s'il s'en produisait, la vapeur barboterait bientôt à travers une dissolution de sucs colorés très-acides, dont une partie serait entraînée dans le serpentin. La vapeur n'entraîne aucune trace d'acides nitrique, chlorhydrique ou oxalique.

Il est presque superflu de faire observer que ce procédé est d'un emploi général. Dans certains cas, l'acide acétique peut être accompagné d'autres acides franchement volatils, comme l'acide formique, butyrique, etc; il reste à observer que, dans ces cas, les acides sont toujours entraînés ensemble; mais les acides sont toujours entraînés ensemble, ce qui est le point essentiel.

E doit plonger dans le tournesol. C'est la partie qui s'arrête à la pente supé-

249. — **Corps gélatineux.** — Les corps gélatineux peuvent être rangés en trois catégories, ayant pour types : la pectose neutre et insoluble, la pectine neutre et soluble, l'acide pectique, très-peu soluble et ne formant de composés solubles qu'avec la potasse, la soude et l'ammoniaque. L'un au moins de ces types se rencontre toujours dans les végétaux ; nous croyons donc utile d'indiquer les procédés par lesquels on peut déterminer la matière gélatineuse, quel que soit le type auquel elle se rapporte.

250. — **Acide pectique.** — Il est d'ordinaire uni avec la chaux, et forme un composé insoluble qui concourt avec la cellulose à donner aux organes végétaux la rigidité nécessaire ; aussi en trouve-t-on beaucoup plus dans les côtes et dans les nervures, c'est-à-dire dans la charpente des feuilles, que dans le parenchyme. Pour l'extraire et le doser, il semblerait naturel d'épuiser d'abord la matière végétale par l'eau ; d'éliminer ensuite la chaux, la magnésie, les phosphates, etc., par des lavages avec l'acide chlorhydrique étendu ; de reprendre, par un alcali, l'acide pectique devenu libre, et de le doser enfin dans la dissolution obtenue. Cette marche peut suffire pour sa préparation, mais elle ne convient pas pour un dosage ; l'acide pectique n'est pas absolument insoluble dans l'eau, surtout en présence des principes solubles des végétaux ; une partie en serait donc perdue. De plus, l'alcali dissoudrait, en même temps que lui, des matières brunes dont il serait fort malaisé de le séparer. Nous préférons le procédé suivant :

La matière végétale, réduite en poudre, est introduite dans une allonge ou dans un entonnoir, et lavée lentement avec de l'alcool à 36°, contenant le quart de son volume d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que le liquide filtré ne contienne plus trace de chaux. Le lavage avec l'alcool ordinaire succède alors au lavage à l'alcool acide ;

il est continué jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit entièrement éliminé. L'acide pectique est ainsi mis en liberté sans aucune perte. Alors, avec le jet d'une pissette, on fait tomber toute la matière dans un ballon d'un litre, qu'on achève de remplir d'eau pure aux trois quarts, et l'on y verse une dissolution tiède d'oxalate d'ammoniaque neutre, contenant au moins un gramme de sel pour chaque demi-gramme d'acide pectique à extraire; puis, on fait digérer, vers 35°, pendant une ou deux heures. L'oxalate a la propriété, observée par Frémy, et commune à d'autres sels à acides organiques, de dissoudre l'acide pectique. La dissolution est incolore, par la raison que les matières brunes, solubles dans les alcalis, ne le sont point dans une liqueur neutre ou légèrement acide : elle se laisse filtrer aussi beaucoup mieux que les solutions de pectates alcalins. On la filtre donc et on lave le résidu. Le liquide filtré est ensuite traité par un excès de dissolution d'acétate de chaux : il s'y forme un volumineux précipité blanc d'oxalo-pectate de chaux. On pourrait en extraire l'acide pectique, en le reprenant par de l'alcool fortement acidifié par de l'acide chlorhydrique. Mais cela n'est point nécessaire, si l'on a pris la précaution de peser exactement l'oxalate d'ammoniaque, sel qui devra être pur et bien défini par une analyse préalable. Il suffit alors de recueillir l'oxalo-pectate sur un filtre taré (le filtre séché à l'étuve doit être pesé dans un étui de verre), de le laver à l'eau, puis à l'alcool, afin de faciliter sa dessiccation, et de le porter dans l'étuve de Gay-Lussac. La pesée faite après la dessiccation donne, par différence, le poids de l'oxalo-pectate. Reste à savoir combien il renferme d'acide pectique. Pour cela, on le brûle et on dose la chaux. Le poids d'oxalate d'ammoniaque employé permet de calculer celui de l'oxalate de chaux; dans ce calcul, il faut se rappeler que l'oxalate de chaux, qui garde

ordinairement quatre équivalents d'eau à la température de 100° , en perd deux au contact de l'alcool, et a, en conséquence, pour formule $C^4O^6, 2CaO, 2HO$. On calcule aussi la chaux correspondant à l'oxalate, et on la déduit de la chaux totale dosée, ce qui donne la chaux appartenant à l'acide pectique : on a donc tous les éléments de calcul nécessaires pour déterminer, dans l'oxalo-pectate, la matière organique autre que l'acide oxalique.

La feuille de tabac, telle qu'on l'emploie en manufacture, ne contient pas de corps gélatineux autre que l'acide pectique ; 5 grammes de matière suffisent pour un dosage.

251. — **Pectose.** — Supposons, comme nous venons de le faire pour l'acide pectique, que cette substance soit le seul représentant des corps gélatineux dans une substance végétale. On sait qu'elle n'est pas altérée, à froid, par l'acide chlorhydrique, et qu'elle se convertit rapidement en acide pectique, à la température de l'ébullition, en présence d'un alcali. Il semble donc que le procédé le plus simple pour la doser serait d'épuiser la substance par l'acide chlorhydrique étendu, de reprendre, à chaud, par une dissolution alcaline, et de la déterminer sous la forme d'acide pectique. Ce mode d'opérer présenterait, dans la plupart des cas, de graves inconvénients : 1^o l'alcali dissoudrait les matières brunes qu'on ne saurait éliminer ; 2^o sous la double influence de la chaleur et d'un alcali, la pectose peut se transformer partiellement en acide méta-pectique qu'on ne pourrait doser en même temps que l'acide pectique ; 3^o sous les mêmes influences, l'amidon, si répandu dans les tissus végétaux, se résoudrait en matière amylacée diffusible, qu'on ne pourrait plus séparer de l'acide pectique, et qui serait entraînée avec lui quand on le précipiterait. Nous évitons toutes ces complications en opérant de la manière suivante :

La substance (5 à 10 grammes) est broyée et mise dans un ballon de 250 centimètres cubes, où l'on verse ensuite environ 150 grammes d'alcool à 36° : on calcine au rouge naissant 1 gramme de bicarbonate de potasse ; le carbonate neutre est dissous dans peu d'eau et versé sur l'alcool. Puis on chauffe le tout vers 75°, pendant une demi-heure, en ayant soin d'agiter fréquemment. Le ballon doit être surmonté d'un long tube pour condenser la vapeur d'alcool. Par cette opération, la pectose est intégralement convertie en acide pectique ; mais l'amidon est préservé par l'alcool de la désagrégation que la chaleur et les alcalis lui font éprouver dans l'eau. Après filtration, la substance ainsi traitée rentre dans le cas déjà examiné, où le corps gélatineux est exclusivement à l'état d'acide pectique. Ce procédé a été appliqué avec plein succès aux substances très-riches en amidon, telles que la pomme de terre.

252. — **Pectine.** — Braconnot a montré que cette substance est convertie instantanément en acide pectique, en présence d'un alcali, même très-dilué. Cette conversion s'opère également quand la substance est chauffée dans l'alcool rendu alcalin. Rien n'est donc plus facile que de ramener la détermination de la pectine à celle de l'acide pectique.

Examinons maintenant le cas où les corps gélatineux affectent plusieurs états dans une même substance végétale.

253. — **Acide pectique et pectose.** — On traitera d'abord la matière, comme il a été dit, en vue d'extraire et de doser l'acide pectique. La pectose n'est solubilisée ni par l'alcool chlorhydrique, ni par la dissolution d'oxalate d'ammoniaque. Elle résistera donc parfaitement aux traitements. Une fois l'acide pectique éliminé, on convertira la pectose en acide, en chauffant la substance avec de l'alcool alcalinisé, et on procédera à un deuxième dosage de cet acide par la méthode indiquée plus haut.

254. — **Acide pectique, pectose, pectine.** — La pectine sera séparée par l'eau, et dosée dans la dissolution; la matière végétale lavée, ne contenant plus que la pectose et l'acide pectique, rentrera dans le cas précédent. L'extraction de la pectine peut entraîner celle d'une certaine portion d'acide pectique; par exemple, le jus de poire mûre contient, outre la pectine, de l'acide dissous à la faveur des malates. En pareil cas, on fera bien de traiter la dissolution par un sel calcaire neutre, qui précipitera l'acide sans agir sur la pectine.

Dans la plupart des recherches d'analyse immédiate, il n'est pas indispensable de déterminer l'état des corps gélatineux : ils ont évidemment une origine commune; leur détermination en bloc, sous forme d'acide pectique, est suffisante. L'analyse est alors simplifiée. La substance est traitée tout d'abord par l'alcool alcalinisé, qui convertit la pectine et la pectose en acide pectique, qu'il reste à déterminer.

Nous avons dit que les substances végétales doivent être broyées : c'est une condition à remplir avant toute opération d'analyse, dans la plupart des cas. Mais elle peut embarrasser assez souvent, notamment quand la substance est gonflée de sucs, comme une feuille verte, un fruit. La trituration de fibres humides est presque impossible; d'ailleurs les sucs frais exposés à l'air s'altèrent rapidement. Il faut donc commencer par éliminer l'eau. Or, la dessiccation à l'étuve n'est pas sans inconvénient, sous le rapport de l'altération des principes immédiats; ainsi, si l'on veut étudier la maturation des fruits, fera-t-on sécher des tranches de pomme ou de poire dans une étuve, sans avoir à craindre de transformation dans les corps gélatineux. Pour nous, l'emploi de l'alcool comme agent de dessiccation et de conservation, a résolu la difficulté. Quand nous avons à faire l'analyse immédiate

d'une matière végétale verte, après l'avoir pesée, et découpée au besoin, nous l'immergeons dans l'alcool. Celui-ci dissout certains principes qu'il faudra y rechercher : ce n'est pas un inconvénient, c'est au contraire un commencement d'analyse. Le résidu de la macération, imbibé d'alcool, peut être ensuite séché rapidement et broyé, sans danger d'altération. C'est ainsi que nous procédons au début de l'analyse du tabac vert, de la betterave, des fruits.

255. — **Sucre.** — La feuille du tabac vert ne contient qu'une très-petite proportion de sucre; on en trouve davantage dans la moelle de la tige. Pour l'extraire, il convient d'épuiser par l'alcool à 36°; le liquide évaporé laisse un résidu composé de nitrates, chlorures, résines vertes, malate, acide, nicotine, sucre, on le reprend par l'eau, on filtre, et dans la liqueur filtrée on détermine le sucre par la liqueur de Neubauer⁽¹⁾. Pendant la fermentation lente que le tabac éprouve dans les magasins de la culture, le sucre disparaît, et les feuilles livrées aux manufactures n'en contiennent plus.

256. — **Amidon.** — Ce principe existe dans le tabac comme dans la plupart des végétaux, mais en petite quantité. Dans des circonstances spéciales, la proportion peut devenir considérable : c'est quand on diminue, par des moyens artificiels, l'absorption des bases minérales par les racines, par exemple quand on enferme la plante dans une atmosphère confinée, alimentée d'acide carbonique. L'évaporation naturelle est alors en partie suspendue; il en résulte que l'absorption par les racines est moins énergique, et que les bases minérales dont la plante a besoin pour constituer ses acides organiques ne lui arrivent plus en quantité suffisante. Cependant l'assimilation de l'acide

(1) Voir sa préparation à l'analyse des betteraves.

carbonique continue, et la matière hydrocarbonée qui en provient s'accumule dans les feuilles, sous forme d'amidon, comme dans un magasin où elle attend un emploi. Dans des expériences de ce genre, Th. Schlœsing a obtenu des feuilles contenant jusqu'à 20 p. 100 d'amidon. Cette production anormale est due évidemment à un dérangement d'équilibre dans les fonctions naturelles. Il est probable qu'elle a lieu souvent, sans qu'on s'en doute, dans les plantes cultivées sous châssis.

La détermination de l'amidon demande d'autant plus de soin que sa proportion est moindre. On le sépare, comme on sait, en le transformant en un principe soluble, le sucre, par l'action de la chaleur et d'un acide étendu : la substance organique, enfermée dans un flacon bouché est chauffée à 108° dans un bain d'eau salée, avec de l'acide sulfurique étendu de 50 parties d'eau. Dans ces conditions, la transformation totale s'accomplit en deux heures. Le sucre est ensuite déterminé avec la liqueur de Neubauer. C'est une analyse indirecte, dans laquelle un principe est dosé par une réaction proportionnelle : en pareil cas, l'analyste ne peut compter sur les résultats obtenus qu'à la condition d'être assuré de l'absence de tout autre principe offrant la même réaction. Or, le sucre partage avec quelques autres substances, notamment avec les acides solubles dérivés des corps gélatineux, la propriété de réduire la liqueur cupro-potassique. Il est essentiel d'éliminer toute substance de ce genre. Nous conseillons, à cet effet, de placer le dosage de l'amidon après celui des corps gélatineux, exécuté, bien entendu, d'après les instructions précédentes : la matière organique, objet de l'analyse, a bouilli avec de l'alcool alcalinisé, puis a été traitée par l'alcool chargé d'acide chlorhydrique, puis encore a digéré à la température de 30° , avec une dissolution étendue d'oxalate d'ammoniaque, qui a dissout

l'acide pectique. C'est dans le résidu de ces traitements que nous déterminons l'amidon en recourant à sa transformation en sucre. Il n'y a pas à craindre que la cellulose subisse une modification semblable pour peu qu'elle soit agrégée : la cellulose des très-jeunes organes, en quelque sorte naissante, doit seule inspirer des inquiétudes en pareil cas.

257. — **Cellulose.** — La détermination de ce principe dans le tabac ne présente rien de particulier. Après avoir éliminé, par les dissolvants neutres, acides et alcalins, le plus possible de matières, et avoir obtenu ce que les Allemands ont appelé la cellulose brute, on fait digérer le résidu avec le réactif de Schweizer, dans un mortier, sous une cloche, en ayant soin de renouveler les surfaces en contact par des broyages fréquents. On lave avec du réactif, puis on précipite la cellulose par l'acide acétique. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé, séché et pesé. (Voir *Analyse des fourrages.*)

258. — **Principes solubles dans l'éther.** — Ce sont les résines, cires, huiles, graisses, essences. On les dose ensemble, parce qu'on ne sait pas les séparer. Malgré son imperfection, ce dosage simultané rend de grands services, en pratique, pour la détermination de la valeur nutritive des fourrages. Mais il est clair qu'il ne peut suffire, en analyse immédiate, et que celle-ci présente à cet égard une lacune regrettable.

Dans le tabac, et probablement dans d'autres substances végétales, ces divers corps ne sont pas extraits en totalité par l'éther, si prolongé que soit l'épuisement; et quand on fait succéder l'alcool à ce dissolvant, on en obtient encore une quantité très-notable, s'élevant souvent au quart de leur poids total. Il est évident qu'une portion des résines, graisses, etc., était, lors du traitement par l'éther, soit à l'état de combinaison insoluble dans ce

liquide, soit intimement mélangée avec des corps insolubles qui l'ont protégée. Nous signalons ce fait uniquement pour mettre en garde les chimistes qui accorderaient trop de confiance à l'efficacité de l'épuisement pratiqué en vue d'extraire la totalité des matières solubles dans ce liquide.

La quantité d'essence extraite du tabac par l'éther est absolument négligeable. Il faut distiller au moins 100 kilos de feuilles pour obtenir, après un grand nombre de rectifications successives, quelques gouttes d'une essence peu volatile et très-persistante. Sa composition, ses propriétés n'ont pas été examinées.

259. — **Matières azotées.** — Il n'y a pas à songer à séparer les unes des autres des substances dont les chimistes savent à peine distinguer les propriétés. Le meilleur mode de détermination consiste à doser l'azote total de la substance, et à en défalquer celui qui appartient aux nitrates, à l'ammoniaque, aux bases organiques, et autres principes définis; le reste appartient aux matières azotées proprement dites, lesquelles renferment en moyenne 16 p. 100 d'azote : on multiplie donc son poids par $\frac{100}{16}$ ou 6,25 pour avoir le poids de ces matières.

260. — **Analyse immédiate du tabac.** — Nous considérons seulement le tabac tel qu'il arrive dans les manufactures. Il faut d'abord l'échantillonner. Une centaine de feuilles sont prises au hasard dans le tas, mises à l'étuve à 40° et broyées grossièrement. Dans le mélange de débris, on prend 100 grammes que l'on réduit en poudre fine; c'est l'échantillon d'où l'on tirera les différents lots nécessaires aux opérations analytiques.

261. — **Humidité.** — 5 à 10 grammes sont desséchés à 100°, pendant deux ou trois heures, dans l'étuve de Gay-Lussac : la perte de poids donne ce qu'on appelle l'*humidité*; mais l'expression n'est pas juste. Dans le tabac,

comme dans la plupart des substances végétales, il y a de l'eau hygroscopique, de l'eau retenue par des sels déliquescents, de l'eau combinée. On ne dessécherait pas complètement, à 100°, une dissolution de chlorure de calcium, on ne déshydraterait pas non plus de l'oxalate de chaux : de même, on ne peut éliminer à cette température toute l'eau retenue par les sels déliquescents de nicotine, par les malate et citrate de potasse, ni l'eau engagée dans les combinaisons salines qui abondent dans le tabac; aussi quand on porte à 110° seulement du tabac qui ne perd plus rien à 100°, lui enlève-t-on encore plusieurs centièmes de son poids.

L'incertitude dans la détermination de l'eau s'oppose au contrôle final de toute analyse qui consiste à comparer au poids de la matière, la somme des poids de tous les principes isolés. On a toujours, heureusement, la ressource de faire une semblable vérification sur le carbone. La composition élémentaire de chaque principe étant connue, celle de la matière l'étant aussi, il est clair que, si l'on a tout dosé, la somme du poids de carbone des divers principes doit égaler le poids du carbone de la matière.

262. — **Ordre des analyses.** — 10 grammes de tabac sont consacrés au dosage de la nicotine; on les épuisera ensuite par l'alcool; les deux extraits des dissolutions éthérée et alcoolique donnent la totalité des corps solubles dans l'éther. Après ces deux épuisements, la matière est extraite de l'appareil à distillation continue, séchée à l'air, et divisée en deux parts égales représentant chacune 5 grammes de tabac : l'une sert au dosage de l'acide pectique et de l'amidon, l'autre à celui de la cellulose.

10 autres grammes, épuisés par l'alcool, donnent un extrait qu'on divise en deux parts, servant à la détermination du sucre et de l'acide nitrique;

10 autres sont employés au dosage des acides oxalique, malique, citrique;

10 autres, à celui de l'acide acétique.

Il en faut encore 10 pour doser l'ammoniaque, soit à froid, par le procédé de Th. Schloësing, soit par distillation, par le procédé de Boussingault.

Enfin, l'azote est déterminé, dans 1 gramme de matière par la chaux sodée, ou mieux par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

B. — COMPOSITION DU TABAC.

263. — Principes immédiats dosés dans le tabac. — Le taux de nicotine est compris :

Dans les feuilles d'origines diverses, entre 1,5 et 9 p. 100;

Dans les cigares de 5 cent. et 7^c,5 entre 1,5 et 1,8 p. 100;

Dans les cigares de la Havane, entre 1,8 et 2,2 p. 100;

Dans le scaferlaty ordinaire, entre 2,2 et 2,5 p. 100;

Dans le tabac à priser, entre 2 et 3 p. 100;

Le taux des acides malique et citrique, supposés anhydres, varie de 10 à 14 p. 100.

Celui de l'acide oxalique anhydre, de 1 à 2 p. 100.

L'acide acétique est en très-faible quantité dans les feuilles ; mais la fermentation en développe jusqu'à 3 p. 100 dans le tabac à priser.

La proportion d'acide pectique est d'environ 5 p. 100.

Celle des corps résineux varie de 4 à 6 p. 100.

Le taux de cellulose est de 7 à 8 p. 100.

La feuille de tabac renferme 4 p. 100 d'azote appartenant aux matières azotées proprement dites ; ce nombre correspond à l'énorme proportion de 25 p. 100 de ces matières : n'était la nicotine, le tabac serait un admirable fourrage.

Des analyses, effectuées à divers moments de la période du développement herbacé, ont montré que les principes immédiats du tabac, la nicotine exceptée, sont produits en

quelque sorte parallèlement pendant cette phase de la végétation, comme si, s'organisant de la même façon, sous l'action répétée des mêmes forces, la masse végétale s'accroissait sans variation notable dans les proportions des principes engendrés. Il n'en est plus ainsi, comme on sait, pendant la fructification, lorsque la plante transporte vers les graines, en les transformant, les principes accumulés jusque-là dans les feuilles, la tige ou la racine.

C. — DOSAGE ET SÉPARATION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

264. — **Acide tartrique** : $C^8H^4O^{10}, 2HO$. — L'acide tartrique est soluble dans l'alcool et l'éther. Le tartrate de chaux est peu soluble dans l'eau : 1 litre d'eau ne dissout que 0^{gr},142 d'acide tartrique anhydre à l'état de tartrate de chaux. Le tartrate de plomb, obtenu par la précipitation de l'acide tartrique au moyen de l'acétate de plomb, dans une liqueur légèrement acidifiée, est insoluble dans l'eau : c'est le tartrate neutre de plomb : $C^8H^4O^{10}, 2PbO$. L'acide acétique dissout très-peu de tartrate de plomb qui se trouve dans le même cas que le citrate. L'acide tartrique seul est dosé à l'état de tartrate de plomb : à cet effet, on le précipite au sein d'une solution légèrement acétique, avec une dissolution d'acétate de plomb saturée au $\frac{1}{5}$. On filtre et lave avec très-peu d'eau.

265. — **Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide oxalique**. — Pour séparer l'acide tartrique d'avec l'acide oxalique, on emploie l'acétate de chaux en solution étendue. Il faut avoir grand soin de ne pas employer un excès de chaux, parce que le tartrate de chaux, qui est peu soluble, se formerait. Le tartrate de chaux ne se forme pas immédiatement. Après la séparation par filtration de l'oxalate de chaux, on précipite l'acide tartrique à l'état de tartrate.

266. — **Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide malique.** — Si l'on a un mélange d'acides tartrique et malique, on sépare ces deux acides comme s'il s'agissait d'un citrate ou d'un malate.

267. — **Séparation de l'acide tartrique d'avec l'acide citrique.** — Le citrate acide de potasse étant soluble dans l'eau fortement alcoolisée, tandis que le bitartrate de potasse y est insoluble, on effectuera la séparation de l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse. Pour cela, on fait deux parts égales de la dissolution; on neutralise une partie aussi exactement que possible avec une solution de potasse, on ajoute la partie non saturée à la première, on additionne de deux fois à deux fois et demie d'alcool le volume sur lequel on opère, on laisse reposer pendant quelques heures, on filtre et lave à l'alcool. Il reste généralement des cristaux adhérents au vase. On les dissout par de l'eau bouillante qu'on jette ensuite sur le filtre pour dissoudre le bitartrate; on recueille dans une petite capsule, on évapore, dessèche et pèse. L'acide citrique est dosé à l'état de sel de plomb.

S'il y avait beaucoup plus d'acide citrique que d'acide tartrique en présence, la limite d'exactitude serait $\frac{1}{25}$.

Dans le cas où les acides en présence sont en proportions égales, l'exactitude est de $\frac{1}{50}$. Et s'il y a peu d'acide citrique et beaucoup d'acide tartrique, l'exactitude de dosage de l'acide tartrique est de $\frac{1}{100}$.

268. — **Séparation des acides oxalique, malique, citrique et tartrique.** — On peut toujours supposer les acides libres, puisqu'on les obtient ainsi par l'éther. On neutralise d'abord par l'ammoniaque, puis on réacidifie par une goutte d'acide acétique. On donne à la liqueur un volume suffisant, de manière à précipiter l'acide oxalique par l'acétate de chaux sans précipiter le tartrate de chaux. On filtre, concentre la liqueur à 35° environ,

puis on précipite par l'acétate de plomb. On a ainsi les citrate, malate et tartrate de plomb. Le tartrate et le citrate de plomb se comportent à l'égard du malate de plomb comme si c'était de l'acide citrique seul; on les sépare comme il a été indiqué à la séparation de l'acide citrique d'avec l'acide malique : on obtient ainsi le citrate et le tartrate de plomb ensemble sur le filtre, et il reste dans la liqueur qui a filtré, un peu de citrate et de tartrate de plomb avec tout le malate. On ajoute à la liqueur son volume d'alcool; on obtient un précipité peu abondant formé par les trois acides citrique, malique et tartrique. On filtre et on admet que ce précipité est formé en proportion égale de chacun des trois sels. La liqueur restant est évaporée pour éliminer l'alcool et concentrée à 10-15 centimètres cubes, puis légèrement acidifiée; on précipite par l'acétate de plomb, laisse reposer 24 heures, et on continue le traitement de ce précipité de malate de plomb comme il a été précédemment indiqué.

Il reste maintenant à séparer le citrate du tartrate de plomb. Pour cela, on traite le mélange dissous par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on obtient ainsi un mélange d'acide citrique et d'acide tartrique. On précipite l'acide tartrique en solution alcoolique à l'état de bitartrate de potasse, et l'acide citrique est précipité par l'acétate de chaux qui donne un précipité insoluble dans l'eau alcoolisée. Ce citrate est neutre.

D. — DOSAGE DU TANNIN

(MÉTHODE DE A. MUNTZ ET RAMSPACHER) (1).

269. — Principe de la méthode. — On a proposé,

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5^e série, t. V, 1875. Le dosage du tannin présente, par les méthodes employées jusqu'ici, des incertitudes considérables, c'est ce qui m'engage à décrire complètement et, à l'exclusion de tout autre, le procédé Müntz et Ramspacher.

il y a longtemps, de déterminer le tannin contenu dans une dissolution en y plongeant un morceau de peau pesé, qu'on repèse après la fixation du tannin. Quoique séduisante par son apparente simplicité, cette méthode n'est pas applicable, la peau sèche étant une matière extrêmement hygrométrique, qu'il est presque impossible de ramener à un état de dessiccation constant.

Le procédé de dosage basé sur l'emploi d'une dissolution de gélatine ne donne aussi que des résultats peu certains; il est presque généralement abandonné. Müntz et Ramspacher ont remarqué que la dissolution d'une matière tannante, filtrée par pression ou aspiration à travers un morceau de peau, lui abandonne tout son tannin, tandis que la totalité des autres matières dissoutes traverse le tissu animal.

Cette propriété leur a paru pouvoir être appliquée à la détermination exacte du tannin. En effet, si l'on évapore à sec des quantités égales de la dissolution de la matière tannante et de cette même dissolution débarrassée de tannin par son passage à travers la peau, on obtient deux résidus, dont l'un contient toutes les matières solubles de la substance à analyser, et l'autre les mêmes matières, moins le tannin. En retranchant le poids du second résidu du poids du premier, on a le poids du tannin contenu dans le liquide soumis à l'évaporation.

On peut remplacer cette évaporation par la prise des densités des liquides avant et après la filtration, l'augmentation de densité que donne le tannin à l'eau étant déterminée par des expériences préliminaires.

270. — Description de l'appareil. — L'appareil de Müntz et Ramspacher (fig. 34 et 35) se compose d'un socle, d'une couronne et d'un chapeau; ces trois parties sont reliées au moyen de trois petites pinces, P, fixées au socle et destinées à serrer la peau *p*. Le chapeau a la forme d'un

étrier; il porte une vis, V, terminée par un petit disque de bronze. En abaissant la vis, ce disque vient comprimer le caoutchouc C qui, communiquant la pression qu'on lui

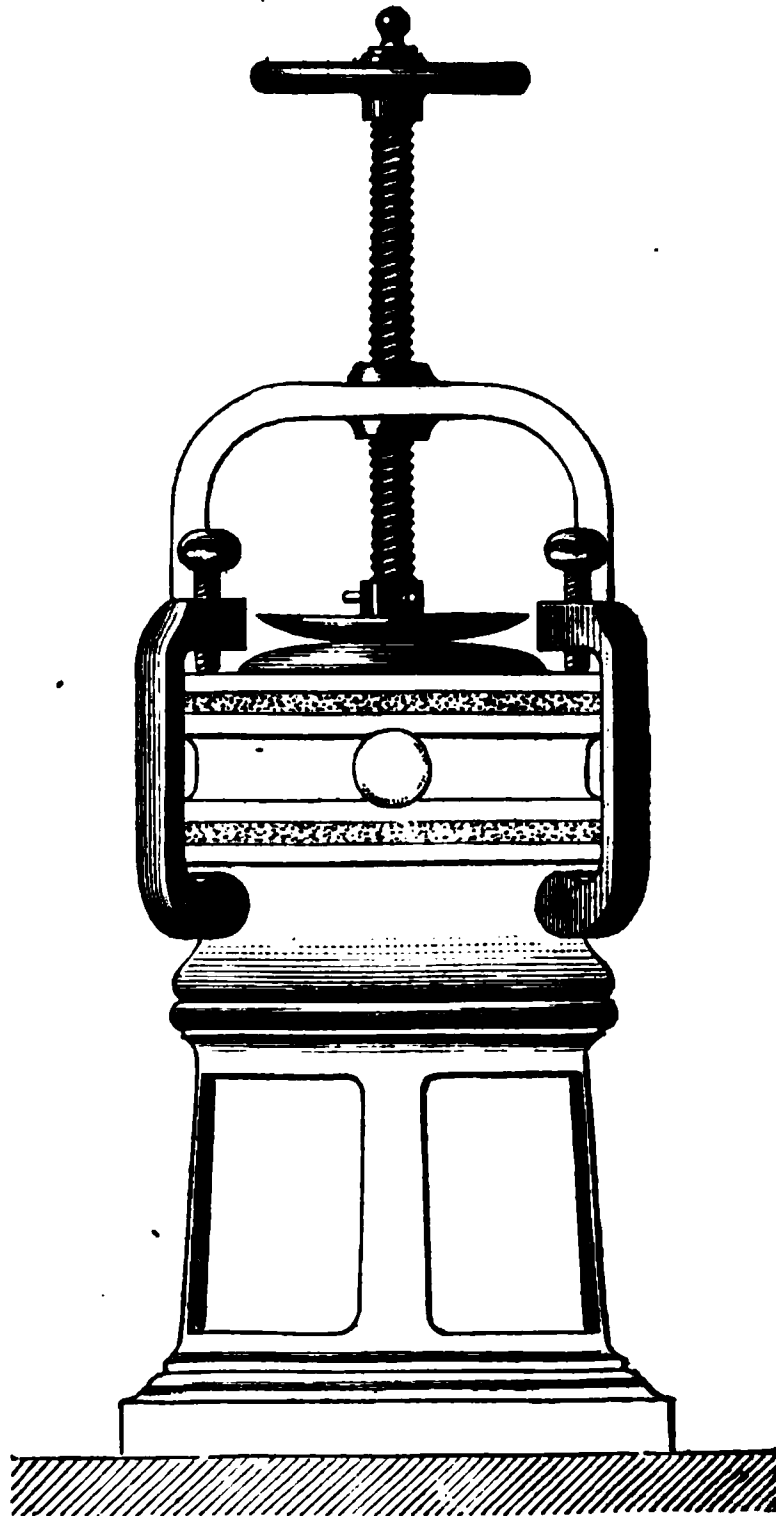


Fig. 34.

Appareil pour le dosage du tannin.

donne au liquide placé en A, le force à traverser la peau. La couronne qui sépare le chapeau du socle porte un petit orifice en forme d'entonnoir, par lequel on introduit le liquide et que l'on bouche au moyen d'un petit bouchon à

vis. Le caoutchouc C est serré entre la base du chapeau et la couronne.

La peau qu'on emploie de préférence est celle qui sort

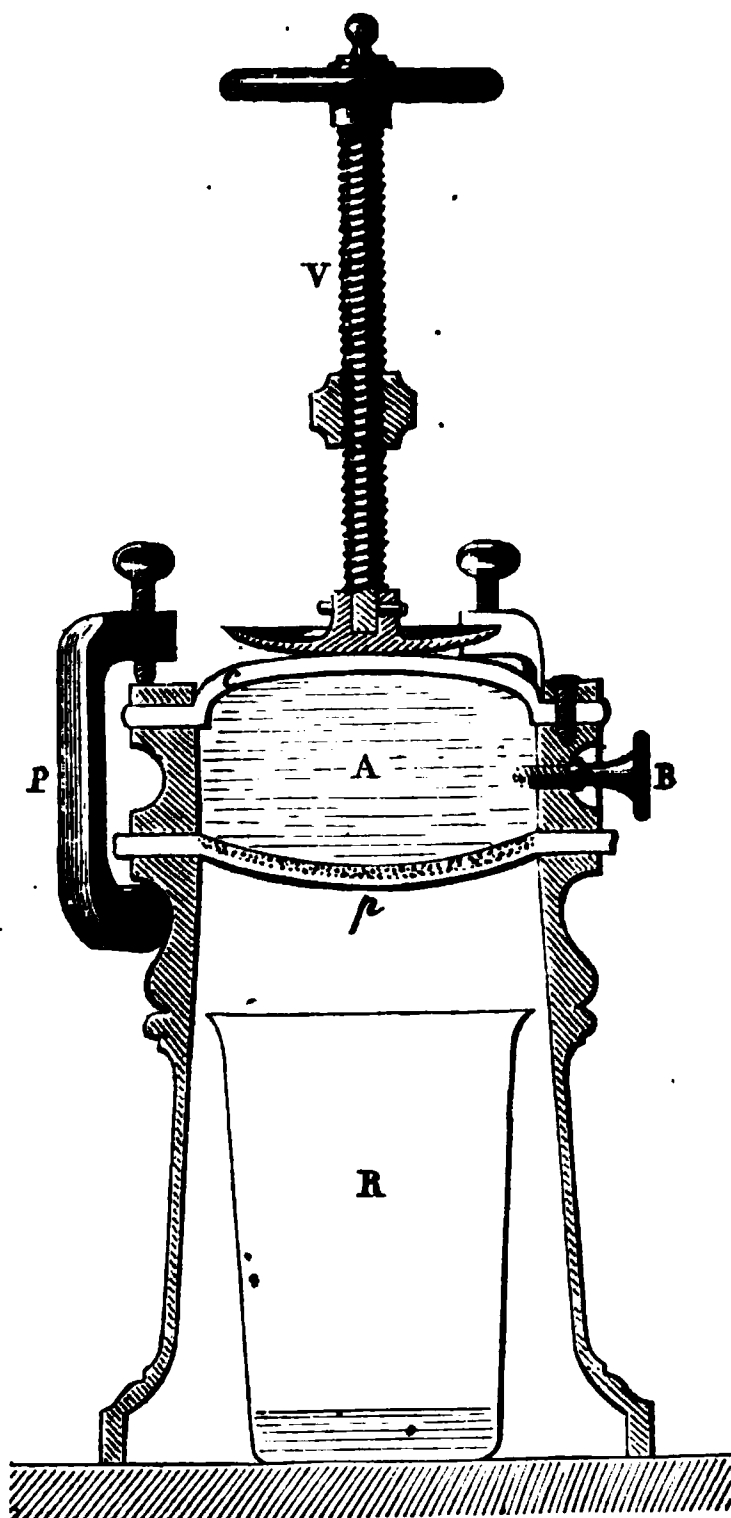


Fig. 35.

Appareil pour le dosage du tannin (coupe verticale).

du travail de rivière, c'est-à-dire qui, après avoir été dépoilée, a séjourné quelques jours dans l'eau courante. Il est indifférent d'employer telle ou telle espèce de peau, pourvu qu'elle soit assez épaisse pour retenir tout le

tannin et pas assez ferme pour s'opposer à une filtration rapide.

Les parties dites *creuses* paraissent se prêter le mieux aux expériences, parce qu'elles permettent au liquide de les traverser rapidement. Dans le bœuf, on choisit le flanc; dans la vache, le flanc et la tête; dans le veau, la tête seulement. De cette manière, la peau sur laquelle on a prélevé l'échantillon n'est pas endommagée. Il semble préférable aussi d'employer les peaux dépouillées à l'échauffe; si cependant on se sert de celles qui ont été dépouillées à la chaux, il faut avoir soin de les malaxer dans l'eau pour en faire sortir la chaux. Le morceau étant découpé à la grandeur voulue, on l'exprime à la main pour en faire couler l'eau qui l'imbibe; on le pose en place et on le serre avec les pinces.

271. — **Marche d'un essai.** — Pour faire la dissolution du tannin, Müntz et Ramspacher opèrent de la manière suivante :

Après avoir prélevé un échantillon moyen de la matière tannante à examiner, on le broie dans le moulin à engrais. La matière étant ainsi pulvérisée, on en pèse une certaine quantité; pour les écorces de chêne ordinaires, on prend 20 grammes; pour les écorces plus riches, comme celles d'Afrique, la garouille, etc., on prend 10 grammes; pour le kina, le dividivi, etc., 5 grammes suffisent; enfin, si la matière contient au delà de 60 p. 100 de tannin, comme les extraits secs de châtaignier, on n'opère que sur 3 grammes de matière. Cette matière est placée au fond d'une allonge effilée, munie d'un tampon de coton et posée au-dessus d'une éprouvette graduée à 100 centimètres cubes. On tasse légèrement et l'on y verse de l'eau bouillante par petites portions, en ayant soin que la filtration ne s'opère pas trop vite. Il est prudent de mettre une heure au moins à faire ce lavage par déplacement. Quand on a

obtenu 100 centimètres cubes de liquide, on ne recueille plus ce qui passe. A ce moment, on peut considérer la matière comme épuisée. On mélange le liquide en bouchant l'éprouvette avec la main; quand il est revenu à la température ambiante, on y plonge le tannomètre et on lit le degré au point d'affleurement. Le liquide est alors introduit dans l'appareil, la peau étant en place, par l'orifice B (fig. 35), qui est immédiatement rebouché. Ce liquide remplit alors, en partie ou en totalité, l'espace A compris entre le caoutchouc et la peau. En abaissant la vis V, on exerce sur le caoutchouc une pression qui force le liquide à filtrer à travers la peau; il tombe goutte à goutte dans le vase R, avec une rapidité variant avec la pression donnée⁽¹⁾. De temps en temps on fait jouer la vis pour maintenir la pression, qu'on peut rendre assez forte. Quand on a obtenu assez de liquide pour remplir une petite éprouvette, ce qui arrive au bout de vingt ou trente minutes, on arrête l'opération et on lit le degré que marque au tannomètre le liquide filtré transvasé dans la petite éprouvette. Le second chiffre obtenu est retranché du premier, donné par le liquide avant la filtration. La différence entre les deux chiffres donne directement la quantité de tannin contenue dans 100 centimètres cubes du liquide.

Supposons que l'on ait obtenu :

Pour le liquide primitif.	3, 2
Pour le liquide filtré	1, 5
On aura pour différence.	<u>1, 7</u>

ce qui veut dire que 100 centimètres cubes de liqueur con-

(1) Pour les expériences de précision, il est bon de rejeter les 10 ou 15 centimètres cubes qui passent en premier lieu et qui contiennent l'eau imbibant la peau. Dans la pratique il n'est pas nécessaire de faire disparaître cette cause d'erreur, qui est insignifiante.

tiennent 1^{er},7 de tannin. Pour savoir combien de tannin contient la substance analysée, on multiplie la différence trouvée par $\frac{1}{2}\% = 5$, si l'on a opéré sur 20 grammes de matière; par $\frac{1}{1}\% = 10$, si l'on en a pris 10 grammes; par $\frac{1}{2}\% = 20$, si l'on en a pris 5 grammes, et ainsi de suite.

Quand la matière à analyser est liquide, comme les extraits de châtaignier, on se borne à en mélanger 5 grammes avec de l'eau et à amener le volume à 100 centimètres cubes. Quant aux jus des passements ou jus d'écorces dont on veut connaître la richesse, on les emploie tels quels; la différence entre les deux densités donne directement le tannin qu'ils renferment.

Si l'on veut se servir du procédé de l'évaporation, qui est susceptible d'une précision bien plus grande, mais qui ne peut s'exécuter que dans un laboratoire, on prélève 10 centimètres cubes de la liqueur tannique et autant de la liqueur filtrée; on évapore à sec dans des capsules à fond plat, et l'on maintient quelque temps à 110 degrés. La différence entre les deux poids donne la quantité de tannin contenue dans les 10 centimètres cubes du liquide employé.

272. — Graduation du tannomètre. — Pour graduer leur densimètre, auquel ils donnent le nom de *tannomètre*, les auteurs ne se sont pas bornés à ajouter à de l'eau des quantités connues de tannin et à prendre les densités des solutions; ils se sont placés dans les conditions mêmes de la pratique des dosages, c'est-à-dire qu'ils ont fait une série de dosages très-exacts du tannin dans des matières tannantes, par le procédé de l'évaporation décrit plus haut, et ils ont comparé les densités aux quantités de tannin dosées.

1° On a dissous dans de l'eau distillée du tannin à l'éther, retiré de la noix de galle et préparé à un état de pureté satisfaisant. La température était de 15 degrés. Un

densimètre très-sensible, qui donnait les densités à $\frac{1}{10000}$ près, marquait :

Dans l'eau pure	1000,0
Dans l'eau contenant 0 ^{sr} ,5 p. 100 de tannin . . .	1002,0
— 1 ,0 — . . .	1004,0
— 1 ,5 — . . .	1006,0
— 2 ,0 — . . .	1008,0
— 5 ,0 — . . .	1018,5

Ainsi la proportionnalité entre la quantité de tannin et l'augmentation de densité produite se maintient quand les quantités de tannin ne sont pas trop fortes; quand le liquide en contient 5 p. 100, on ne peut plus compter sur la densité pour un dosage rigoureux; aussi n'employons-nous que des liqueurs qui ne contiennent pas au delà de 2 à 3 p. 100 de tannin.

2° Écorce de chêne jeune de la haute Bourgogne; 20 grammes épuisés par 100 centimètres cubes d'eau.

Densité primitive	1011,0
Densité après filtration	1004,5
Différence attribuable au tannin. .	6,5

Par l'évaporation, on a dosé, dans 100 centimètres cubes de liquide, 1^{sr},66 de tannin (soit 8,30, p. 100 d'écorce).

Dans cette expérience, 1 p. 100 de tannin a augmenté la densité de 5,95.

3° Écorce de chêne d'Afrique; 10 grammes épuisés par 100 centimètres cubes d'eau.

Densité primitive	1007,25
Densité après filtration	1002,50
Différence attribuable au tannin. .	4,75

Par l'évaporation, on a dosé, dans 100 centimètres cubes de liquide, 1^{sr},24 de tannin (soit 12,4, p. 100 d'écorce).

Dans cette expérience, 1 p. 100 de tannin a augmenté la densité de 3,84.

4° Dividivi; 3 grammes épuisés par 100 centimètres cubes d'eau.

Densité primitive.	1007,40
Densité après filtration	1002,80
Différence attribuable au tannin. .	<u>4,60</u>

Par l'évaporation, on a dosé, dans 100 centimètres cubes de liquide, 1^{er},19 de tannin (soit 37,0, p. 100 de matière).

Dans cette expérience, 1 p. 100 de tannin a augmenté la densité de 3,86.

5° Cachou (*terra japonica*); 10 grammes épuisés par 100 centimètres cubes d'eau.

Densité primitive.	1031,5
Densité après filtration	1015,0
Différence attribuable au tannin. .	<u>16,5</u>

Par l'évaporation, on a dosé, dans 100 centimètres cubes de liquide, 4^{er},35 de tannin (soit 43,50, p. 100 de matière).

Dans cette expérience, 1 p. 100 de tannin a augmenté la densité de 5,80.

6° Extrait de châtaignier liquide; 10 grammes dans 100 centimètres cubes.

Densité primitive.	1014,75
Densité après filtration	1002,50
Différence attribuable au tannin. .	<u>12,25</u>

Par l'évaporation, on a dosé, dans 100 centimètres cubes de liquide, 3 grammes de tannin (soit 30, p. 100 d'extrait).

Les chiffres obtenus pour l'augmentation de densité que le tannin fait subir à l'eau pure ou chargée des autres matières solubles des substances tannantes, sont assez concordants pour que les auteurs aient pu, avec ces données, construire un densimètre spécial gradué de manière

à indiquer les quantités réelles de tannin contenues dans un liquide. En moyenne, 1 p. 100 de tannin fait subir à l'eau ou aux dissolutions aqueuses des matières tannantes une augmentation de 3,9 millièmes. Le tannomètre marque 0 dans l'eau pure à 15 degrés; 1 dans une dissolution ayant une densité de 1003,9; 2 lorsque la densité est de 1007,8; 3 à la densité de 1011,7; les intervalles entre *chacune de ces unités* sont divisés en 10 parties; chacune de ces divisions correspond à $\frac{1}{1000}$ de tannin contenu dans le liquide.

Il est inutile de tenir compte de la température dans les essais; en effet, la lecture de la densité se faisant pour les deux liquides à la même température, le résultat obtenu est identique, quelles que soient les variations thermométriques, la dilatation du liquide étant la même dans les deux cas.

Exemple. — Une dissolution d'écorce de chêne marquait à 11 degrés :

Avant la filtration.	2,60
Après la filtration.	0,65
Tannin dosé dans la dissolution. . .	<u>1,95</u>

Cette même dissolution, portée à 32 degrés, marquait :

Avant la filtration.	3,35
Après la filtration.	1,50
Tannin dosé dans la dissolution. . .	<u>1,95</u>

Les résultats obtenus à des températures très-différentes, mais identiques pour les deux dissolutions, sont donc les mêmes.

273. — **Vérification du procédé.** — Les expériences faites pour démontrer que la peau retient tout le tannin sans absorber en proportion sensible les matières qui peuvent l'accompagner, telles que les sucres, gommes,

acides et sels végétaux, matières extractives, etc., sont les suivantes :

1° Une dissolution à 3 p. 100 de tannin à l'éther a été filtrée sur la peau ; 200 centimètres cubes de liquide filtré, évaporés à sec, ont laissé un résidu pesant 0^{gr},08 et consistant en matière résineuse noire contenue dans le tannin à l'état d'impureté.

Quand la peau est en excès, elle ne laisse passer aucune trace de tannin : la combinaison est immédiate ; aussi, dans les dosages, voit-on la partie supérieure de la peau complètement transformée en cuir, tandis que la partie inférieure n'a subi aucune action. La limite où s'arrête l'action du tannin est nettement tracée.

2° Une dissolution de sucre de canne à 5 p. 100 environ marquait au saccharimètre 32^{div},5 ; après la filtration (les premières parties du liquide étant rejetées), la dissolution marquait également 32^{div},5. Le sucre de canne n'a donc pas été absorbé.

3° Une dissolution étendue de gomme arabique, contenant par 20 centimètres cubes 0^{gr},570 de matières fixes, a été filtrée à travers la peau ; 20 centimètres cubes de liqueur filtrée contenaient : matières fixes, 0^{gr},489. Dans cette expérience, une petite quantité de gomme paraîtrait avoir été retenue ; cependant, comme la solution gommeuse primitive était trouble et que la solution filtrée était parfaitement limpide, on peut admettre que ce qui a été retenu par la peau était formé de matières en suspension qu'un filtre aussi parfait qu'un tissu animal d'une certaine épaisseur n'a pas laissé passer.

4° De l'acide acétique très-étendu, dont 5 centimètres cubes saturaient 23^{cc},5 d'eau de chaux, a saturé, après son passage à travers la peau, 22^{cc},9 de la même eau de chaux. La petite diminution d'acidité provient de la présence d'un peu de chaux dans le tissu de la peau ; en

effet, l'acide filtré contenait une petite quantité d'acétate de chaux.

5° Une dissolution d'acide gallique à 0^{gr},122 par 20 centimètres cubes en contenait, après filtration, 0^{gr},098. La peau s'était gonflée considérablement; la filtration était extrêmement rapide. La proportion d'acide gallique retenue est extrêmement faible en comparaison du poids de la peau. Quelques tanneurs pensent que l'acide gallique tanne, c'est-à-dire se fixe sur la peau à la manière du tannin; ils expriment cette idée en disant que l'acide gallique donne du poids.

Müntz et Ramspacher croient pouvoir affirmer que l'acide gallique ne tanne pas; mais il a la propriété de rendre la peau très-perméable et, par suite, de permettre l'absorption ou plus rapide ou plus considérable des matières tannantes.

Si cet acide n'était pas d'un prix trop élevé, il rendrait certainement de grands services dans l'industrie des cuirs.

6° Une dissolution de bitartrate de potasse a traversé intégralement la peau. 200 centimètres cubes de dissolution primitive ont donné : résidu sec, 0^{gr},075; la même quantité de dissolution filtrée a laissé 0^{gr},073 de résidu.

7° De la matière extractive, venant de jus de prunes ayant subi la fermentation alcoolique, n'a pas été retenue. Outre les principes indéterminés auxquels on applique le nom de matières extractives, ce jus contenait des sels à acides organiques de chaux, de potasse, des acides libres, du glucose non détruit par la fermentation, etc. 20 centimètres cubes de cette dissolution contenaient, extrait séché à 110 degrés, 0^{gr},450; après la filtration, on en a trouvé 0^{gr},431.

Toutes ces expériences montrent que la peau, même en très-grand excès, n'absorbe pas, dans les conditions

du procédé de dosage, des quantités notables de matières autres que le tannin, tandis que le tannin est retenu intégralement. Cette absorption est encore rendue plus faible par le fait de la fixation du tannin qui, transformant la peau en cuir, déplace les substances qui avaient pu se fixer. Par exemple, une dissolution de sulfate de quinine acide avait traversé la peau, qui en avait retenu une quantité assez sensible (0^{gr},22 de quinine pour 35 grammes de peau.)

En filtrant sur cette peau une dissolution de tannin, on a déplacé 0^{gr},15 de la quinine absorbée. L'eau seule était incapable de produire ce déplacement.

Les matières colorantes peuvent se fixer sur la peau en quantité notable, à la manière du tannin; mais comme, dans la pratique des dosages, on n'a pas affaire à ces matières, il est inutile d'insister sur leur action. Nous citerons seulement l'expérience de la filtration de vin rouge, qui a passé parfaitement incolore, n'ayant perdu que sa saveur astringente et sa couleur.

Les huiles traversent la peau avec facilité; l'huile filtrée est d'une limpidité remarquable. Peut-être y aurait-il là un moyen de clarification.

274. — Conclusions. — En résumé, les expériences qui précèdent montrent :

1° Qu'une dissolution contenant du tannin, passant par filtration à travers la peau qui se trouve en excès, abandonne à la peau la totalité de son tannin;

2° Que les matières autres que le tannin qui peuvent exister dans les substances tannantes, traversent la peau sans être retenues d'une manière sensible;

3° Que le tannin dissous dans l'eau pure ou dans l'eau contenant les matières végétales habituelles, augmente la densité du liquide proportionnellement à sa quantité, si toutefois cette quantité ne dépasse pas certaines limites;

4° Que les changements de température entre les limites normales sont sans influence sur l'augmentation de densité que le tannin fait subir au liquide, c'est-à-dire qu'une même quantité de tannin augmentera du même chiffre la densité à 10 degrés et la densité à 30 degrés ;

5° Que les tannins d'origines diverses augmentent la densité de l'eau d'une quantité sensiblement identique.

Pour terminer, nous rappelons que, si le procédé de l'évaporation doit être préféré dans les laboratoires, le procédé par la prise des densités, d'une exécution bien plus rapide, est le seul que nous conseillons aux industriels, auxquels il fournira des indications suffisamment exactes sur la richesse des matières tannantes.

E. — ANALYSE DES CENDRES VÉGÉTALES

(MÉTHODE DE SCHLESING).

275. — **Substances à doser.** — Nous venons de passer successivement en revue la séparation et le dosage des principes immédiats importants des végétaux ; il nous reste, pour compléter l'analyse de ces derniers, à exposer la méthode que nous suivons pour déterminer la composition de leurs cendres.

On trouve dans les cendres les corps suivants :

Acide carbonique, chlore, acide sulfurique, acide phosphorique, silice, potasse, soude, chaux, magnésie, sesquioxyde de fer, oxyde de manganèse et, accidentellement, du sable.

Presque toute la silice est à l'état libre ; pourtant une petite quantité se trouve à l'état de silicate provenant très-probablement de la réaction, par voie sèche, lors de l'incinération de la silice libre existant dans le végétal sur les sels alcalins et alcalino-terreux.

276. — **Dosage de l'acide carbonique.** — On fait tomber les cendres de la nacelle dans un petit ballon à dosage d'acide carbonique; on ajoute une petite quantité d'eau bouillie et l'on fait le dosage comme d'habitude. (Voir fig. 10, p. 66, § 50.)

Fig. 36.
Appareil pour le dosage de l'acide chlorhydrique.

277. — **Dosage du chlore.** — Quand le ballon est refroidi, on démonte l'appareil, on transvase le liquide dans le ballon B et on ajoute au liquide qui occupait le quart ou le cinquième du ballon, à peu près autant d'acide

nitrique concentré ; on fait ensuite bouillir, de manière à chasser l'acide chlorhydrique, que l'on reçoit dans une solution refroidie de nitrate d'argent. A la fin de l'opération, lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique au sein du liquide, l'ébullition se fait mal, par suite de la présence de silice gélatineuse dissoute dans l'acide, et qui se dépose ensuite par refroidissement. Il faut avoir soin d'agiter le ballon pour éviter les soubresauts. Au reste, ceux-ci annonçant la fin de l'opération, on peut l'arrêter au bout de quelques minutes.

278. — **Dosage de la silice et du sable.** — Cela fait, on transvase dans une capsule de platine, où l'on verse successivement toutes les eaux de lavage. On évapore à sec et on chauffe à 250° pour séparer la silice à l'état insoluble. Quand il ne se dégage plus de vapeurs acides, on fait digérer avec du nitrate d'ammoniaque et on chauffe de nouveau, en ayant soin de ne pas vaporiser tout le nitrate. On reprend par aussi peu d'acide nitrique que possible pour dissoudre tout le fer, on décante sur un filtre et on lave ; tout est alors à l'état de solution, sauf la silice et le sable. On fait retomber dans la capsule le contenu du filtre, on évapore à sec le mélange de sable et de silice, on calcine et on pèse. En reprenant par du carbonate de soude étendu et bouillant ou par l'acide fluorhydrique, on dissout la silice qui provenait de l'organisme, tandis que le sable, la terre calcinée, etc., restent intacts ; on filtre, on lave et on pèse ; on a ainsi le poids de ces derniers corps, on en déduit la silice par différence.

Il reste, dans le ballon, de la silice qui s'est déposée par refroidissement. On la dissout par de la soude, on évapore, on reprend par l'acide nitrique et on dose la silice comme ci-dessus.

279. — **Dosage du fer et de l'acide phosphorique.** — L'acide phosphorique étant toujours en quantité

plus que suffisante pour saturer tout le fer, on dose ce dernier corps à l'état de phosphate. La liqueur obtenue par la solution dans l'acide nitrique est versée dans un vase de Bohême, on sature presque exactement par de l'ammoniaque, on fait chauffer et on ajoute de l'acétate d'ammoniaque; on a ainsi une liqueur chaude acidifiée par l'acide acétique seul, dans laquelle le phosphate de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3 \text{Pho}^5$ se précipite à un état où il se laisse filtrer. On lave le précipité à l'eau bouillante et acétique, on le calcine et on pèse. On a ainsi tout le fer et une partie de l'acide phosphorique.

Le précipité ayant une composition définie, on déduit de son poids celui des composants.

On achève de précipiter l'acide phosphorique par une solution titrée d'acétate de fer ou de nitrate (voir § 69, page 87); il se forme un nuage blanc, on ajoute le réactif goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur du précipité devienne ocreuse. Alors tout l'acide phosphorique est précipité, on le réunit, on filtre, on lave avec de l'eau pure et bouillante. On brûle le phosphate de fer sur son filtre, on pèse, on retranche le poids du fer ajouté et on en déduit le poids de l'acide phosphorique.

Pour vérifier le dosage, on peut réunir les deux lots de phosphate; on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; on obtient ainsi du sulfure de fer et du phosphate d'ammoniaque que l'on sépare par filtration; on chasse l'acide sulfhydrique par l'ébullition et l'on dose l'acide phosphorique à l'état de sel d'urane ou d'argent. On peut aussi faire la vérification par le molybdate d'ammoniaque.

280. — Dosage de l'acide sulfurique et de la chaux. — On réduit à un petit volume le liquide contenant le reste des corps à doser, puis on ajoute un grand excès d'alcool. La chaux étant toujours plus que suffisante

pour saturer l'acide sulfurique, il ne se précipite que du sulfate de chaux qu'on filtre, on le lave à l'alcool, on le calcine et du poids on déduit le poids de l'acide sulfurique et d'une partie de la chaux.

On chasse l'alcool par la chaleur, on rajoute de l'eau et on précipite le restant de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; le précipité lavé et séché est calciné au blanc et transformé en chaux caustique que l'on pèse.

281. — **Dosage de la magnésie et du manganèse.** — On évapore ensuite presque à sec le liquide filtré, dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique pour chasser l'ammoniaque, puis on évapore à sec pour éliminer l'acide chlorhydrique. On transvase dans une capsule de platine, on transforme les nitrates par l'acide oxalique et la chaleur en carbonate de potasse et de soude, en magnésie et en sesquioxyde de manganèse. On lave à l'eau bouillante et on filtre; on calcine le résidu insoluble, on pèse et on a le poids de la magnésie et du sesquioxyde de manganèse.

On reprend par l'acide nitrique qui dissout la magnésie, puis on transforme le nitrate en sulfate que l'on pèse.

Si le manganèse est en quantité dosable, on le reprend par l'acide sulfurique et l'acide oxalique et on le pèse à l'état de sulfate.

282. — **Méthode de A. Leclerc.** — La méthode de dosage du manganèse dans les sols et dans les cendres des végétaux par les pesées, est peu précise, à moins que l'on n'opère sur de grandes masses de matières. Le procédé par les liqueurs titrées, imaginé dans mon laboratoire, par A. Leclerc, joint à la rapidité d'exécution la rigueur des titrages, ainsi qu'on le verra par quelques chiffres donnés plus loin. Il consiste à transformer le manganèse d'une solution azotique en permanganate, et à titrer celui-ci au moyen d'une liqueur appropriée. Cette

transformation est très-facile à effectuer au moyen du minium ⁽¹⁾, puisque le fer et l'aluminium, les seuls corps qui pourraient agir sur le permanganate, sont à l'état de peroxyde au moment de la transformation. Cette réaction aura toujours lieu, si toutefois il n'existe aucune trace de chlore dans les matières employées; mais, avant d'appliquer cette méthode à un dosage, il est bon de connaître quelques détails pratiques de l'expérience.

Si l'on s'adresse à un sol, il faut, avant l'attaque par l'acide azotique, détruire autant que possible, par calcination, ses matières organiques, ajouter de l'acide azotique pur, porter à l'ébullition et éviter, pendant l'attaque, l'évaporation à siccité. On s'exposerait à manquer beaucoup d'analyses si l'on n'avait égard à cette dernière précaution; car on sait que l'azotate de manganèse se décompose à 142° en MnO^2 , qui est alors presque inattaquable par l'acide azotique. Lorsque l'attaque est complète, on filtre et on étend la liqueur jusqu'à un volume déterminé. Une fraction de ce volume, celle dans laquelle on a dosé le chlore par l'azotate d'argent, est portée à l'ébullition dans une capsule en porcelaine. A ce moment, on la retire du feu, et, lorsque la masse ne bout plus, on l'additionne d'un peu de minium, en agitant constamment. Il se développe une belle coloration violette de permanganate de potasse, en partie masquée par l'oxyde puce de plomb qui s'est formé et se dépose, coloration dont l'intensité est en rapport avec la quantité plus ou moins grande de manganèse. Si le minium n'était point attaqué, ce qui arrive lorsque la liqueur est faiblement acide, on ajouterait un peu d'acide azotique pour favoriser la réaction. On laisse

(¹) Cette réaction a été indiquée déjà comme moyen qualitatif de recherche du manganèse par Hoppe-Seyler. (Frésenius, *Traité d'analyse*, 3^e édition française.)

déposer quelques minutes, et l'on filtre sur de l'amianté bien exempt de chlore. Alors on procède au titrage de la liqueur filtrée. A ce moment la liqueur renferme un petit excès d'acide azotique, du permanganate de potasse, de l'azotate de plomb, des sels de fer, d'alumine, de magnésie, de chaux, de soude et de potasse. L'azotate de plomb ne permettant pas le titrage avec le sulfate double de fer et d'ammoniaque, à cause du précipité de sulfate de plomb qui empêche de saisir le moment où la décomposition du permanganate est complète; l'acide oxalique donnant aussi du carbonate de plomb, à moins que la liqueur ne renferme un excès d'acide azotique, et exigeant d'ailleurs une température assez élevée, A. Leclerc emploie un autre réducteur, l'azotate mercurieux, qui permet de saisir nettement le passage de la coloration violette du permanganate à une coloration différente. En présence d'un oxydant énergique comme le permanganate, il se transforme en azotate mercurique, et la fin de la décomposition est marquée par le passage rapide de la coloration rose tendre de la solution de permanganate au jaune vert, lorsqu'il y a beaucoup de manganèse, ou à une solution incolore lorsque le manganèse est en faible proportion. Avec cette liqueur, aucun précipité ne se forme immédiatement, à moins que la solution ne renferme trop de manganèse. Le titrage est plus facile lorsque la liqueur est acide; si elle était neutre ou trop faiblement acide, le précipité de sesquioxyde de manganèse qui se forme dans ce cas nuirait au virage. Mais dans la plupart des cas, aucune précipitation ne se manifeste pendant le titrage, lorsque la solution renferme suffisamment d'acide azotique libre.

L'azotate mercurieux se titre au moyen d'une solution titrée de caméléon. Cette méthode, qui s'applique également bien aux analyses de cendres, a été soumise à de nombreux essais de contrôle dont voici les résultats :

Premier essai. — 50 grammes de terre sont traités comme il est indiqué ci-dessus. On filtre et l'on étend à 1000 centimètres cubes. Trois titrages, faits chacun sur 100 centimètres cubes, ont donné pour moyenne les nombres suivants :

3^{cc},39 azotate mercureux titré (1^{cc} = 1^{mg},121 de Mn),
correspondant à

$$1,121 \times 3,39 = 3^{\text{mg}},8102 \text{ de manganèse.}$$

50 grammes de la même terre, auxquels on a ajouté 10 centimètres cubes d'une solution titrée de caméléon, dont 1 centimètre cube renferme 2^{mg},366 de manganèse, ont été traités simultanément et identiquement. On filtre et étend à 1000 centimètres cubes. Cinq titrages, chacun sur 100 centimètres cubes, ont donné une moyenne de

5^{cc},51 d'azotate mercureux titré,
correspondant à

$$1,121 \times 5,51 = 6^{\text{mg}},1767 \text{ de manganèse.}$$

Il résulterait donc, d'après ces dosages, une augmentation de

6,1767 — 3,8102 = 2^{mg},3665 de manganèse.
correspondant à celui ajouté, pour 100 centimètres cubes,
à la terre sous forme de permanganate. On a donc :

Manganèse retrouvé par l'analyse. . . .	2 ^{mg} ,3665
Manganèse ajouté.	2 ,3660
Différence en plus.	0 ^{mg} ,0005

Deuxième essai. — 5 grammes de cendres sont traités de la même manière que le sol. On filtre et l'on étend à 500 centimètres cubes. Les titrages, faits sur 50 centimètres cubes, donnent pour moyenne

14 centimètres cubes azotate mercureux titré,
correspondant à

$$1,121 \times 14 = 15^{\text{mg}},694 \text{ de manganèse.}$$

5 grammes des mêmes cendres sont traités de la même manière; après addition de 5 centimètres cubes de caméléon ($11^{\text{mg}},830$ de Mn), on filtre et l'on étend à 500 centimètres cubes. La moyenne des titrages, faits sur 50 centimètres cubes, donne

$15^{\text{cc}},055$ azotate mercureux,

correspondant à

$$1,121 \times 15,055 = 16^{\text{mg}},8766 \text{ de manganèse.}$$

Il résulterait donc, d'après ces titrages, une augmentation de

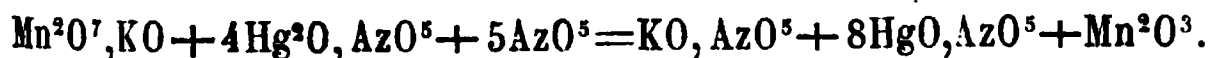
$$16,8766 - 15,684 = 1^{\text{mg}},1826 \text{ de manganèse,}$$

correspondant, pour 50 centimètres cubes, à celui ajouté aux cendres. On a donc :

Manganèse ajouté	$1^{\text{mg}},1830$
Manganèse retrouvé.	$1,1826$
Différence en moins.	$0^{\text{mg}},0004$

Cette méthode de dosage direct du manganèse, dans des liqueurs contenant du fer, de l'alumine, de la magnésie, de la potasse et de la soude, permet d'en apprécier des quantités infiniment petites.

La théorie de la réaction peut se représenter par la formule suivante :



Cette supposition de la précipitation de Mn^2O^3 est, du reste, vérifiée par l'expérience; car, en recueillant le précipité après le titrage, on reconnaît qu'il présente tous les caractères du sesquioxyde de manganèse.

283. — Dosage de la potasse et de la soude. — Les carbonates alcalins sont repris par l'acide perchlorique ou par le chlorure de platine et séparés par les procédés ordinaires.

II. — ANALYSE IMMÉDIATE DES FOURRAGES

(MÉTHODE DE WEENDE).

I. — FOURRAGE VERT. — FOIN. — PAILLE.

284. — **Substances à doser.** — Dans l'analyse d'un fourrage on se propose d'établir la valeur nutritive de la matière alimentaire. On a donc à se préoccuper seulement du dosage des principes nutritifs, qui sont : l'amidon, le sucre, les matières grasses, les substances azotées, la cellulose. Il importe aussi de doser l'eau, la substance sèche et le taux des cendres. La méthode employée au laboratoire de Weende répond parfaitement à ces indications; c'est la seule qui soit en usage à la Station de l'Est et dont je recommande l'application pour l'examen de la composition des fourrages.

285. — **Prélèvement de l'échantillon.** — En plusieurs points du tas de fourrage à analyser, d'autant plus nombreux que le tas est plus considérable, on prélève une ou deux poignées de fourrage; on mélange le tout aussi intimement que possible sur une bâche de toile, puis, à l'aide d'un hache-paille, on coupe la matière en fragments de 2 à 3 centimètres de longueur, on mélange à nouveau, et l'on prélève un échantillon de 2 à 3 kilogrammes s'il s'agit de foin, de 4 à 5 kilogrammes si l'on opère sur un fourrage vert.

286. — **Détermination de l'eau et de la substance sèche.** — Dans une étuve ordinaire dont la température est maintenue constante entre 60° et 70°, on place 200 à 300 grammes de fourrage; cette opération a pour but de sécher le fourrage sans lui enlever toute son eau de constitution. Au bout de 48 heures, on retire le fourrage de l'étuve, et on le pèse de nouveau. On moule en-

suite 100 à 150 grammes de résidu et l'on effectue le dosage de l'eau sur 4 à 5 grammes placés dans une étuve à 100° ou 105°, jusqu'à cessation de perte de poids.

287. — **Teneur en cendres.** — On pèse 40 à 50 grammes de fourrage réduit en poudre et dont le dosage précédent a fait connaître la richesse en eau. On les incinère sur une lame de platine dans le moufle de Schloësing, en ayant soin de ne pas dépasser le rouge très-sombre, afin d'éviter la volatilisation du chlorure (¹); on pèse le résidu qui constitue les cendres brutes. On le broie dans un mortier pour opérer le mélange, puis on introduit un poids connu, 1 gramme environ, de ces cendres brutes dans l'appareil à dosage de l'acide carbonique; le dosage de CO² terminé, on recueille avec soin le résidu dans une petite capsule de platine, on lave à l'eau distillée par décantation, on dessèche et on pèse; l'augmentation de poids de la capsule correspond aux matières étrangères insolubles dans les acides (sable, etc.) et au charbon qui a échappé à la combustion dans l'incinération. On calcine au rouge ce résidu et l'on pèse de nouveau; la perte de poids correspond au charbon. La différence entre le poids primitif des cendres et la somme des poids de l'acide carbonique, des matières minérales étrangères et du charbon, donne le poids des cendres pures.

Si l'on veut faire l'analyse complète des cendres, on suit la méthode indiquée précédemment (*Analyse des cendres des végétaux*, pages 299 et suiv.).

288. — **Dosage de la cellulose brute (Rohfaser).**
— a) *Préparation de l'échantillon.* — Pour ce dosage et ceux qui vont suivre, l'état de division mécanique de la matière

(¹) Il est préférable de faire l'incinération par le procédé décrit page 9, fig. 1. Cela dispense de tenir compte du charbon, car il n'en existe pas dans les cendres obtenues par combustion dans l'oxygène.

à analyser importe beaucoup; plus le fourrage est divisé, mieux il est attaqué par les divers agents à l'action desquels on le soumet. Le moulin et le mortier sont les instruments le plus convenables pour diviser le fourrage. Voici la meilleure marche à suivre pour la préparation de la matière qui servira à tous les dosages qu'il nous reste à effectuer.

On prend 150 à 200 grammes de fourrage séché à l'étuve à 70°, on le porte encore chaud dans le moulin et l'on repasse à diverses reprises, en serrant les lames, le produit obtenu, jusqu'à ce que la masse soit réduite en fragments qui puissent passer au travers d'un tamis à trous ronds de 1 millimètre de diamètre. On abandonne à l'air pendant 2 heures la poudre ainsi obtenue; puis on la place dans un flacon bien sec qu'on bouche hermétiquement. On détermine, une fois pour toutes, la teneur en eau (par la dessiccation complète à 100°) de la poudre, que l'on conserve dans ce flacon toujours bien bouché.

b) *Dosage de la cellulose.* — On effectue le dosage de la cellulose brute sur 3 grammes environ de matière, qu'on place dans une capsule de porcelaine avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 10 p. 100 de HCl) et 150 centimètres cubes d'eau distillée (¹). On fait bouillir le mélange pendant une demi-heure, en ayant soin de remplacer l'eau au fur et à mesure de son évaporation. Après ce temps, on laisse refroidir : la matière se dépose, le liquide, aussi clair que possible, est décanté avec précaution à l'aide d'un siphon; ce qui en reste est enlevé avec une pipette, et le tout mis à part. On ajoute 200 centimètres cubes d'eau au résidu, on fait bouillir et l'on dé-

(¹) Henneberg emploie l'acide sulfurique, mais la substitution de l'acide chlorhydrique à ce dernier donne d'excellents résultats, permet un dosage plus rapide et fournit une cellulose plus pure.

cante. Le résidu resté dans la capsule est alors additionné de 50 centimètres cubes d'une solution à 5 p. 100 de potasse caustique et de 150 centimètres cubes d'eau; on fait bouillir une seconde fois avec les précautions indiquées plus haut; on laisse déposer de nouveau, on décante, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau; on fait bouillir de nouveau, on décante et le résidu est recueilli sur un filtre taré.

Fig. 37. — Trompe de H. Sainte-Claire Deville.

Il faut employer un procédé de filtration à l'aide de la succion : soit le système des deux flacons, décrit notamment dans le traité de Frésenius : *Analyse quantitative*, 3^e édition française, p. 79, soit un aspirateur ordinaire, soit mieux encore la trompe de H. Sainte-Claire Deville, représentée par la figure 37 et construite par V. Wiesnegg, à Paris.



Si l'on se contente de jeter simplement la cellulose sur un filtre, l'opération est extrêmement longue. La trompe de H. Deville peut servir aussi, comme le montre la figure 37, à alimenter la lampe à gaz sans qu'on ait besoin de recourir à une soufflerie mue au pied. Cet appareil est d'un usage extrêmement commode et je conseille aux chimistes qui disposent d'une pression d'eau suffisante, de l'installer dans leur laboratoire.

On décante le liquide alcalin des deux derniers lavages, et l'on ajoute le faible dépôt qu'il laisse à celui que contient le filtre, on lave alors, sur le filtre, jusqu'à cessation de toute réaction alcaline de l'eau qui passe. On réunit ensuite aux deux premiers dépôts, la petite quantité de matière qui s'est déposée dans le liquide acide, après l'avoir lavée à l'eau.

La cellulose brute contenue dans le filtre est enfin lavée complètement à l'eau distillée, à l'alcool et à l'éther ; séchée à 110°, pesée et incinérée. Le poids des cendres est déduit du poids de la matière avant l'incinération. La différence correspond à la cellulose brute.

Cette méthode ne fait pas connaître le taux pour 100 exact de la cellulose pure, mais plutôt celui du ligneux ; la matière obtenue par les traitements successifs par l'acide chlorhydrique et la potasse, est un mélange de cellulose pure et de substances étrangères dont la quantité varie avec la nature du fourrage et notamment avec le taux de la matière protéique.

289. — **Méthode de Schulze.** — D'après les essais nombreux faits au laboratoire de la Station de Weende, le Dr Schulze a proposé une méthode de dosage de la cellulose pure qui donne des résultats plus exacts, mais qui, en raison du temps qu'elle exige, n'est employée que pour des recherches spéciales, la méthode de Weende fournissant des indications suffisamment précises dans la plupart des cas.

Schulze commence par épuiser successivement la matière par l'eau, par l'alcool et par l'éther : on dessèche le résidu, on le réduit en poudre, puis on le soumet à l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse de la manière suivante :

On fait macérer pendant 12 à 15 jours 2 à 4 grammes de substance dans 12 parties en poids d'acide nitrique de 1,10 de densité, additionné de 0,8 partie en poids de chlorate de potasse. Ce mélange, placé dans un flacon bien bouché, est abandonné dans une pièce dont la température maxima ne dépasse pas 15 degrés centigrades. Après ce temps, on ajoute un peu d'eau, on filtre et on lave le résidu, d'abord à l'eau froide, ensuite à l'eau chaude.

Quand le lavage est terminé, on fait tomber le contenu du filtre dans un verre de montre et on le laisse digérer pendant trois quarts d'heure environ à 60° avec de l'eau ammoniacale (1 partie d'ammoniaque du commerce pour 50 parties d'eau). On rassemble sur un filtre taré, on lave avec la même solution ammoniacale froide, jusqu'à ce que le liquide passe entièrement incolore, puis à l'eau froide, à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther. Schulze recommande tout particulièrement d'éviter que la température dépasse 15° pendant la macération, de peur qu'une oxydation énergique ne se produise et n'amène des explosions qui ne sont nullement à craindre si l'on prend les précautions convenables.

La cellulose obtenue par cette méthode contient encore de petites quantités de substance protéique (0,5 p. 100). En défalquant cette faible quantité, qu'on peut déterminer par un dosage d'azote, la matière qui reste présente la composition élémentaire de la cellulose. Si l'on veut obtenir la cellulose pure, il est préférable de recourir au procédé décrit § 257, p. 280.

290. — **Dosage de la matière protéique.** — On

pèse un gramme de fourrage moulu, on dose l'azote par la chaux sodée et l'on obtient le taux pour 100 de substance protéique en multipliant le chiffre trouvé pour l'azote par le facteur 6,25.

291. — Dosage des matières grasses. — On pèse 10 à 12 grammes de fourrage moulu; on les place dans l'appareil de Schlöesing (fig. 31) et l'on épuise la masse par le sulfure de carbone, en observant les précautions indiquées précédemment pour la marche de l'appareil. Il faut avoir soin de ne pas diviser le fourrage avec le moulin au point de le transformer en poudre impalpable; en effet, à cet état la matière s'agglutine, se prend en masse et oppose une trop grande résistance au passage du sulfure de carbone. Si le fourrage sur lequel on opère est moulu avant d'être expédié au laboratoire, on obvie aux inconvénients qu'entraîne son trop grand état de ténuité en le mélangeant avec soin avec du verre pilé grossièrement ou du gros sable préalablement lavé et calciné. Dans tous les cas, il faut placer au fond de l'allonge un petit tampon de coton ou d'amiante peu serré. La matière grasse est presque toujours colorée en vert par la chlorophylle, qui se dissout pendant l'épuisement par le sulfure de carbone (¹). Le charbon d'os décolore cette dissolution presque instantanément.

Nous avons indiqué jusqu'ici le dosage des principes suivants des fourrages :

- 1° Eau et substance sèche ;
- 2° Cendres ;
- 3° Ligneux ou cellulose brute ;
- 4° Cellulose ;

(¹) J'ai substitué avec avantage et économie le sulfure de carbone à l'éther employé par Henneberg.

5° Matières protéiques ;

6° Matières grasses.

Dans la plupart des cas, ces dosages suffisent pour donner une idée exacte de la composition d'un foin, d'une paille ou d'un fourrage vert, le taux pour 100 des matières non azotées s'obtenant en retranchant, du poids primitif de l'échantillon, la somme obtenue en additionnant les quantités des divers principes immédiats fournis par l'analyse.

Cependant dans quelques cas, en vue de recherches spéciales, il importe de doser séparément les matières solubles dans l'eau, les principes extractifs, gommes, résines, le sucre, l'ammoniaque et l'acide tartrique. Je vais donc indiquer les méthodes qui permettent d'exécuter ces différents dosages.

292. — **Détermination des matières solubles dans l'eau.** — On peut avoir recours à diverses méthodes pour enlever tous les principes solubles.

1^{re} *Méthode.* — Dans un vase de Bohême allant au feu, ou mieux, pour éviter l'attaque du verre, dans une capsule de platine d'un demi-litre, on place 20 grammes de fourrage séché à 70°, avec 250 à 350 centimètres cubes d'eau distillée, on fait bouillir pendant une demi-heure, on décante sur un filtre à aspirateur et l'on renouvelle cette opération huit à dix fois. Il est très-important de filtrer rapidement, en moins d'une journée au maximum, tout le liquide provenant de cette opération, afin de prévenir l'altération quelquefois très-rapide du liquide. Généralement 2 à 3 litres d'eau suffisent pour épuiser complètement, en matières solubles, 15 à 20 grammes de fourrage.

2^e *Méthode.* — Dans l'appareil de Schlœsing, on place 10 à 15 grammes de fourrage et l'on procède absolument comme pour l'extraction de la graisse, en remplaçant l'éther par de l'eau. Cette méthode a l'avantage d'exiger un

beaucoup moins grand volume de liquide ; généralement 500 à 700 centimètres cubes d'eau suffisent. On peut renouveler le liquide en démontant l'appareil et en remplaçant l'eau du ballon, déjà chargée de matières solubles, par de l'eau distillée.

Si l'on se propose de rechercher seulement la proportion de matières minérales et de substances azotées solubles dans l'eau, un dosage de cendres et un dosage d'azote effectués sur le fourrage séché à 100°, avant l'épuisement, et sur le résidu, après l'épuisement, permettent d'établir par différence le taux des matières minérales et protéiques que le fourrage cède à l'eau.

Si l'on veut effectuer des dosages directs, on procède de la manière suivante :

293. — **Dosage direct des matières solubles.** — Le liquide total provenant de l'épuisement par l'une des deux méthodes indiquées plus haut est étendu à un volume déterminé ; supposons-le de 3 litres dans le premier cas, et d'un litre si l'on emploie l'appareil de Schloesing.

On évapore avec soin dans une petite capsule de platine 200 ou 100 centimètres cubes de la liqueur limpide ; quand le liquide est presque complètement à sec, on place la capsule dans un petit têt contenant du sable, et l'on achève la dessiccation à 100° ; on porte le tout sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique, et l'on pèse quand le sable est refroidi. On renouvelle cette opération en chauffant chaque fois à 100°, jusqu'à ce que la balance n'accuse plus de changement dans le poids de la capsule. D'ordinaire deux ou trois pesées consécutives suffisent pour atteindre ce résultat.

Une simple proportion donne alors le taux pour cent des matières solubles dans l'eau.

294. — **Dosage des cendres des matières solubles et de l'acide carbonique.** — On incinère avec

précaution le résidu de l'évaporation des matières solubles; le poids du résidu donne le taux des cendres. Sur 600 milligrammes à 1 gramme de ce résidu, on dose l'acide carbonique par la méthode ordinaire.

295. — **Dosage des matières protéiques solubles.** — Dans une capsule de platine, on évapore 1000 ou 500 centimètres cubes; lorsque l'évaporation touche à sa fin, on ajoute peu à peu une petite quantité de sulfate de chaux, préalablement calciné, et l'on dessèche, à 95°, la masse pulvérulente bien mélangée. On l'introduit ensuite dans le tube à chaux sodée et l'on dose l'azote par la méthode ordinaire.

296. — **Dosage du sucre de glucose, de canne et des matières gommeuses.** — Un litre de dissolution aqueuse est évaporé rapidement dans une capsule de platine; la fin de l'évaporation se fait au bain-marie et dans un appareil à vide, si c'est possible. On reprend le résidu encore humide par de l'alcool à 85° et l'on fait bouillir au bain-marie; on décante et l'on répète le traitement par l'alcool jusqu'à ce que le liquide mis en contact avec le résidu reste incolore. On étend d'eau l'alcool filtré et l'on chasse l'alcool par évaporation au bain-marie. Quelquefois il est nécessaire de décolorer la solution aqueuse restant dans la capsule. On dose le sucre total par la liqueur cupro-potassique et par l'intervention, comme nous le verrons plus loin (*Analyse des betteraves et des pommes de terre*). — Le résidu insoluble dans l'alcool est formé des matières gommeuses; on le dessèche à 100°. On le pèse et l'incinère avec précaution. La différence entre le poids du résidu sec et le poids des cendres trouvé correspond à l'acide pectique, pectose, etc.

297. — **Dosage de l'ammoniaque et de l'acide nitrique.** — Il peut y avoir une partie de l'azote de la matière qu'on examine à l'état de nitrate et d'ammoniaque.

On dose ces deux composés par les méthodes indiquées dans l'analyse des engrais. Pour le dosage de l'ammoniaque, on concentre la liqueur aqueuse en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on dose l'azote par la méthode de Schlœsing. Pour l'acide nitrique, il faut concentrer le liquide primitif de manière à le réduire, au bain de sable, à un volume de quelques centimètres cubes qu'on introduit dans l'appareil Schlœsing.

Dans quelques cas rares, il y a intérêt à faire l'analyse élémentaire du fourrage ou des divers résidus obtenus, par les traitements par l'eau, l'alcool ou l'éther. On y procède par la méthode précédemment décrite (§§ 15 et suivants).

298. — **Liqueur titrée de coralline.** — J'ai indiqué, page 205, la préparation du tournesol destiné aux dosages alcalimétriques, mais j'ai omis de signaler un réactif très-sensible et qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. Je vais réparer cette omission.

Schulze et Märcker ont recommandé l'emploi de la coralline pour apprécier exactement la neutralisation d'une liqueur acide, par la baryte hydratée. Voici comment on obtient ce réactif :

On chauffe entre 140° et 150° une partie et demie (en poids 7^{gr},5), par exemple, de phénol avec une partie (5 gr.) d'acide oxalique et une partie (5 gr.) d'acide sulfurique concentré. Si le phénol est incolore, l'acide rosolique obtenu peut être employé sans autre purification.

Pour employer l'acide rosolique, on le dissout dans l'alcool et l'on neutralise la liqueur avec précaution par l'addition de potasse en dissolution.

Quelques gouttes de cette teinture ajoutées à la baryte donnent à ce liquide une coloration rouge intense, qui devient jaune pâle pour la moindre trace d'acide en excès.

II. — GRAINS ET GRAINES. — TOURTEAUX. — PAIN. — SONS, ETC.

299. — Détermination des principes immédiats.

— Les méthodes décrites précédemment pour l'analyse des fourrages bruts s'appliquent très-bien à l'examen des graines des diverses plantes, avoine, orge, maïs, millet, etc., qui entrent dans l'alimentation du bétail; dans ces produits on dose l'eau, les cendres, la matière protéique, l'amidon et la cellulose bruts, par les procédés indiqués plus haut : je ne m'y arrêterai donc pas ; je me bornerai à rappeler que l'état de division de la matière soumise à l'analyse a une grande importance. Il faut donc, à l'aide du moulin et du mortier, réduire en poudre fine (tamis de 0,001 de maille) la substance à analyser. Après l'avoir desséchée et avoir déterminé, une fois pour toutes, sa teneur en eau, on la broie, la tamise et la renferme dans des flacons bien bouchés. L'incinération des graines présente plus de difficulté que celle du foin, de la paille, etc.; on commence par carboniser lentement, dans un creuset de platine fermé, un poids déterminé de la graine à analyser ; lorsque la matière est devenue noire (il est préférable d'opérer sur les grains entiers avant trituration au mortier ou au moulin), on la porte dans l'appareil décrit § 12 et l'on achève l'incinération dans un courant lent d'oxygène, en observant toutes les précautions indiquées au § 13.

300. — Dosage des principes solubles dans l'eau.

— Dans certains cas, il est nécessaire de séparer et de doser les principes solubles à froid dans l'eau, tels que albumine, dextrine, sucre, matières minérales, etc. Voici comment il faut procéder. On prend 10 à 15 grammes de la matière pulvérisée, on la triture dans un mortier en ajoutant progressivement de petites quantités d'eau distillée froide; lorsque le broyage est complet, on décante le

liquide trouble qui surnage la matière et l'on introduit celle-ci dans l'appareil à déplacement de Schloësing (voir fig. 31, p. 259) qu'on alimente avec de l'eau distillée bouillie et refroidie. On enlève ainsi assez rapidement les substances solubles dans l'eau. On filtre ensuite le liquide, si cela est nécessaire, sur le filtre à succion qui a déjà reçu l'eau provenant de la trituration dans le mortier. On réunit les liquides provenant des deux traitements et l'on en mesure exactement le volume.

On fait trois parts égales de ce liquide. Dans la première on dose la substance sèche et les matières minérales en évaporant à sec, au bain-marie, le taux des cendres.

Le second tiers de la liqueur est concentré à consistance de vapeur au bain-marie; vers la fin de l'évaporation, on additionne le liquide d'un peu de plâtre, on dessèche à 100° et dans le résidu on dose l'azote par la chaux sodée.

Le dernier tiers du liquide est partagé en deux parties égales : dans l'une on dose directement le sucre avec les précautions que j'indique à l'*Analyse des betteraves*; l'autre partie est chauffée à 108° dans un flacon bouché au contact d'acide sulfurique étendu (voir § 256); on dose ensuite le sucre dont le taux représente la somme du sucre existant dans le liquide et du sucre provenant de la transformation de la dextrine, etc. En retranchant du poids total de sucre ainsi trouvé, celui du sucre dosé dans la précédente opération et multipliant par 0,90 la différence trouvée, on connaît le poids de la dextrine.

On éprouve souvent de la difficulté à obtenir des liqueurs limpides et à filtrer les liquides résultant de certains produits : vinasses, etc. L'addition en quantité convenable de tannin ou de gélatine, employés simultanément avec l'acétate de plomb, permet de clarifier les liqueurs et de les filtrer assez facilement sur les filtres à succion. Il faut avoir soin de maintenir toujours un excès d'acétate de plomb

dans les liqueurs où l'on veut rechercher le sucre et la dextrine, afin d'assurer la séparation complète du tannin ou de la gélatine ajoutés, l'acide tannique se dédoublant, comme on le sait, sous l'influence de la chaleur et de l'acide sulfurique, en sucre et en acide gallique.

301. — Dosage de l'amidon. — Le procédé décrit § 256 s'applique parfaitement au dosage de l'amidon dans les farines, à la condition qu'on ait préalablement séparé le gluten. Pour cela, on lave, sur un filtre, 2 à 3 grammes de farine, d'abord à l'eau pure, puis avec de l'alcool chargé d'acide sulfurique, enfin de nouveau à l'eau distillée; on perce ensuite le filtre et l'on réunit dans un matras toute la substance qu'il contenait; on lave, on enlève les fragments de papier et l'on traite les 100 ou 150 centimètres cubes de liquide, tenant en suspension l'amidon, comme il est dit au § 256. On dose le sucre formé; on multiplie par 0,90 le poids de sucre trouvé, et l'on a ainsi le taux de l'amidon contenu dans la farine.

III. — BETTERAVES A SUCRE. — BETTERAVES FOURRAGÈRES TURNEPS. — SORGHO. — CANNE A SUCRE, ETC.

302. — Choix de la méthode analytique. — En admettant comme base des transactions dans la vente et l'achat des betteraves sucrières, la teneur de la plante en sucre, les agriculteurs et les industriels du nord de la France ont pris une décision équitable et très-favorable au progrès de la culture de la betterave. Les directeurs des stations agronomiques sont fréquemment consultés sur la richesse en sucre des betteraves à livrer à l'industrie et doivent, suivant les cas, recourir à des méthodes plus ou moins rigoureuses pour l'analyse de cette plante. Si on leur demande d'indiquer la richesse exacte de la racine, ils devront recourir au dosage direct du sucre

par la méthode donnée §§ 305 et suivants. Si, au contraire, le cultivateur ou l'industriel s'adressent au chimiste pour connaître le rendement approximatif, l'un des procédés rapides que je vais décrire répond suffisamment au but à atteindre.

303. — Détermination, par la densité, du taux de substance sèche et du sucre. — Après avoir choisi, dans le lot de betteraves, un certain nombre d'échantillons représentant la moyenne du lot, comme grosseur et comme qualité, et avoir débarrassé complètement chacune des betteraves de la terre qui y adhérerait, on les divise, comme l'indique la figure 38, d'abord dans le sens de la longueur, puis en quatre parties égales en hauteur; on réunit le deuxième fragment à partir du haut, *a*, de chacune des betteraves. Cette partie *a* possède très-sensiblement la densité moyenne de la racine à laquelle elle appartenait. Il suffit donc de déterminer la densité de ce fragment pour connaître celle de la betterave correspondante.

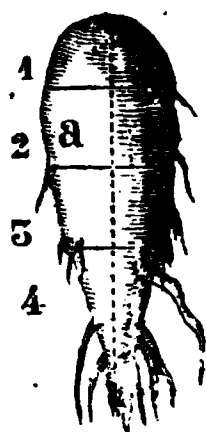


Fig. 38.

On détermine la densité des 10 à 15 échantillons obtenus, de la manière suivante : Dans un vase cylindrique d'une contenance de 5 à 6 litres, on verse, jusqu'à moitié de la hauteur du vase, une solution, saturée à froid, de sel marin, puis on place dans le vase les fragments *a*, *a*, *a*, des betteraves à essayer ; on ajoute ensuite, par petites quantités et en agitant le liquide avec un bâton, de l'eau de source ou mieux de l'eau distillée, jusqu'à ce que la moitié des échantillons gagne la partie supérieure du vase, tandis que l'autre moitié tombe au fond. A l'aide d'un aréomètre, on prend la densité du liquide à ce moment. La table suivante permet d'obtenir, par une simple multiplication, le taux pour cent du sucre et celui de la substance sèche des betteraves, d'après leur densité :

Table de F. Krockor (*).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Substance sèche.	19.75	19.25	18.75	18.25	17.75	17.25	16.5	16	15	13.75	13.5	11.25
Densité.	1.070	1.064	1.059	1.054	1.049	1.044	1.039	1.034	1.029	1.024	1.019	1.014
Densité.	1.065	1.060	1.055	1.050	1.045	1.040	1.035	1.030	1.025	1.020	1.015	1.010
Sucre.	13.75	13	12.5	12	11.5	11	10.5	10	9.25	8.5	7.5	6.5

Un exemple fera comprendre immédiatement l'usage de cette table : La densité moyenne des betteraves essayées, donnée par l'aréomètre est, par exemple, 1,037. Ce nombre étant compris entre 1,035 et 1,039, c'est dans la colonne VII qu'il faut chercher le multiplicateur.

On aura le taux de la substance sèche en multipliant 1,037, densité moyenne des betteraves, par le facteur 16,5 inscrit dans la première ligne de la colonne VII. On a $1,037 \times 16,5 = 17,11$ p. 100 de substance sèche. — De même, pour obtenir le taux pour cent de sucre, il suffira de multiplier 1,037 par le facteur 10,5, inscrit dans la ligne inférieure de la colonne VII. On trouvera ainsi $1,037 \times 10,5 = 10,89$ p. 100 de sucre.

Cette méthode, due à F. Krockor de Proskau, rend dans un grand nombre de cas des services réels; elle a l'avantage de pouvoir être employée hors du laboratoire, dans les champs ou à l'usine, au moment de la livraison. Si les renseignements approximatifs qu'elle fournit sur la richesse en sucre des betteraves ne suffisent pas, on aura recours à la méthode chimique.

(*) Cette table est calculée pour une température de 17° centig.

304. — Détermination du sucre par la densité du jus. — La détermination du poids spécifique du jus fournit également des indications approchées qui répondent à la plupart des exigences industrielles. Voici comment on procède : A l'aide du foret Champonnois ⁽¹⁾, représenté par la figure 39, on extrait la pulpe (50 à 60 grammes pour chaque betterave) en divers points des racines échantillonnées comme précédemment, de manière

Fig. 39.

Foret Champonnois.

à représenter la moyenne du lot à analyser. On porte les 300 ou 400 grammes de pulpe, ainsi obtenus, sous une forte presse à percussion et l'on recueille le jus dans une éprouvette : on plonge l'aréomètre Balling dans le jus et on lit sur la tige, doublement graduée, de l'instrument la densité du jus et sa teneur correspondante en sucre. Je me suis maintes fois assuré par des dosages directs du sucre, faits sur le liquide dont j'avais pris la densité, que les indications de l'aréomètre Balling sont presque rigoureusement exactes, quant à la détermination du taux du

⁽¹⁾ Construit par Salleron, rue Pavée-au-Marais, 24.

sucres dans les jus de betteraves. On peut aussi employer un aëromètre ordinaire et consulter les tables VIII et IX.

305. — **Méthode chimique de dosage du sucre.**

— Les procédés que je viens de décrire suffisent, dans la plupart des cas, pour le dosage du sucre dans la betterave, mais les résultats qu'ils fournissent ne sont qu'approchés et, si l'on veut connaître la quantité exacte de sucre renfermé dans la betterave, il faut avoir recours à la méthode chimique.

Avec le foret Champonnois, on prépare 300 à 400 grammes de pulpe, en opérant sur 10 ou 15 betteraves. On mélange intimement cette pulpe et l'on en pèse 10 grammes. Avec de l'alcool à 36°, on épuise complètement ces 10 grammes et l'on évapore à sec, au bain-marie, le liquide provenant de l'épuisement (on peut opérer par distillation dans un matras et recueillir ainsi la majeure partie de l'alcool employé). Le résidu est formé de chlorures, nitrates, résines, acides organiques et sucre. On le reprend par l'eau, on filtre la solution, on l'étend à un volume déterminé, 200^{cc} par exemple, et, après interversion l'on dose le sucre par la liqueur cupro-potassique. On opère sur 20 à 50 centimètres cubes, suivant la richesse présumée des betteraves en ce principe immédiat.

306. — **Liqueur cupro-potassique.** — La liqueur cupro-potassique à laquelle je donne la préférence, en raison de son inaltérabilité très-grande, est celle de Neubauer et Vogel. On la prépare de la manière suivante : On pèse 34^{gr},65 de sulfate de cuivre pur et sec⁽¹⁾, on les dis-

(¹) On peut purifier le sulfate de cuivre du commerce en le dissolvant dans l'eau, chauffant la solution après addition d'une petite quantité d'acide nitrique, et faisant cristalliser à plusieurs reprises, par dissolutions successives dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. On broie la masse cristalline et l'on dessèche le sulfate purifié, à l'aide de papier buvard, entre les feuilles duquel on le comprime.

sout dans 200 centimètres cubes d'eau distillée et l'on mélange cette liqueur avec une solution de 173 grammes de tartrate double de soude et de potasse pur (sel de Seignette), dans 480 centimètres cubes de lessive de soude de 1,14 de densité. On agite le mélange et on l'étend d'eau distillée, à la température de 15° centigrades, de manière à obtenir un litre de liquide.

10 centimètres cubes de cette liqueur correspondent théoriquement à 0^{sr},05 de sucre de raisin supposé sec.

Si l'on opère par la méthode des volumes, avec cette liqueur titrée, il faut toujours vérifier le titre du liquide cupro-potassique, ce qu'on fait le mieux de la manière suivante, d'après les indications de Pillitz :

On pèse 2 grammes de sucre candi blanc, finement pulvérisé et bien sec, on les dissout dans 35 ou 40 centimètres cubes d'eau très-légèrement acidulée, préparée en employant 1,8 à 2 centimètres cubes d'acide sulfurique hydraté de 1,12 de densité pour un litre d'eau. On chauffe cette dissolution dans un tube fermé, placé dans un bain de paraffine, maintenu pendant 3 heures entre 130° et 135°. L'interversion du sucre est *complète* au bout de ce temps. On étend d'eau à un volume déterminé, de façon à obtenir une dissolution contenant seulement 0,25 p. 100 de sucre (¹), et l'on contrôle le titre de la liqueur de Neubauer et Vogel en suivant les précautions que je vais indiquer.

307. — **Titrage de la liqueur.** — Comme essai préliminaire, dans une capsule de porcelaine on verse 10 centimètres cubes de la liqueur cupro-potassique et 40 à 50 centimètres cubes d'eau distillée. On porte le

(¹) Les dissolutions sucrées à analyser ne doivent jamais renfermer plus de 0,5 p. 100 de sucre; on étend les liquides en conséquence pour obtenir des solutions ne dépassant pas cette richesse.

liquide à l'ébullition et l'on y verse, goutte à goutte, à l'aide de la burette de Gay-Lussac, la solution, à un titre connu, de sucre interverti. On ajoute de la liqueur sucrée tant qu'il y a réduction du sel de cuivre (précipitation de protoxyde de cuivre); on s'arrête au moment où l'addition d'une goutte de liquide sucré ne produit plus de trouble; la liqueur de la capsule doit alors être incolore. On filtre quelques gouttes du contenu de la capsule, on acidule avec l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique le liquide filtré, et, par l'addition d'une goutte de ferro-cyanure de potassium, on s'assure que tout le cuivre a disparu de la liqueur. S'il se produit du cyanure de cuivre, on ajoute quelques gouttes de liqueur sucrée dans la capsule. Si, pour atteindre la réduction complète, on a employé exactement 10 centimètres cubes de liquide sucré (correspondant à 0,05 de sucre interverti), comme on peut craindre d'avoir ajouté plus de liquide sucré qu'il n'en fallait pour la réduction complète des 10 centimètres cubes de liqueur cupro-potassique, on répète l'essai sur 10 centimètres cubes de liqueur cupro-potassique étendue à 50 centimètres cubes, en employant tout de suite 10 centimètres cubes de liqueur sucrée; on répète l'essai au cyano-ferrure de potassium: si le liquide filtré est exempt de cuivre, on procède à un troisième essai en n'ajoutant d'abord que 9^{cc},6, par exemple, de liqueur de Neubauer, puis un quatrième avec 9^{cc},8 et on arrive, par tâtonnements, à fixer exactement le titre de la liqueur cupro-potassique. Cette méthode s'applique également au dosage du sucre de raisin dans un liquide quelconque, moût, vin, urine diabétique, etc.

308. — Dosage du sucre de glucose par pesée.

— La méthode par liqueur titrée donne de très-bons résultats lorsqu'elle est bien appliquée; je lui préfère cependant le procédé qui consiste à peser l'oxyde de cuivre réduit par le sucre et à en déduire le poids du sucre exis-

tant dans le liquide à analyser. Voici comment il faut procéder :

Dans une capsule de porcelaine, on verse 20 centimètres cubes de liqueur de Neubauer qu'on additionne de 50 centimètres cubes d'eau distillée, puis on ajoute 20 ou 30 centimètres cubes, suivant les cas, du liquide dans lequel on veut doser le sucre. On porte le tout à l'ébullition, une partie du liquide cupro-potassique est réduite, mais la liqueur surnageante doit conserver une teinte bleue bien marquée. On recueille sur un filtre, aussi rapidement que possible et à l'abri du contact de l'air, le protoxyde de cuivre formé (la liqueur doit être filtrée chaude), on lave rapidement à l'eau chaude, on dessèche le filtre, on l'incinère, on humecte le résidu avec de l'acide nitrique, on calcine et pèse l'oxyde de cuivre (CuO) restant. En multipliant le poids trouvé de cet oxyde par le facteur 0,453, on a le poids du sucre de raisin existant dans le volume de liqueur sucrée sur lequel on a opéré : 100 parties en poids de sucre de raisin anhydre correspondent à 220,5 parties d'oxyde de cuivre, CuO .

309. — Dosage des deux sucres. — Les deux méthodes précédentes font connaître seulement le taux de sucre de canne; les betteraves renferment en outre des traces de sucre de raisin presque toujours négligeables. D'autres plantes, au contraire, contiennent à la fois, en quantité notable, l'une et l'autre espèce de sucre.

Dans ce cas, deux dosages successifs font connaître les quantités respectives de chacun des sucres. Le premier s'effectue comme nous venons de le dire, en ayant soin toutefois de ne pas porter la liqueur sucrée à l'ébullition (on la maintient entre 70° et 80°).

Le poids de l'oxyde de cuivre réduit donne le sucre de raisin tout formé. On intervertit le sucre de canne sur une autre portion de liquide (20 à 30 centimètres cubes

par exemple) à l'aide de la chaleur et d'eau acidulée (§ 306) et l'on dose, par le cuivre, la somme du sucre de raisin préexistant et du sucre de glucose produit par intervention : une simple soustraction fait connaître le taux du sucre de raisin correspondant au sucre de canne. En multipliant par 0,950 le poids de sucre de glucose trouvé, on obtient le poids du sucre de canne correspondant.

310. — Recherche de traces de glucose. — Barfoed a indiqué le procédé suivant pour constater la présence de très-minimes quantités de glucose, en mélange avec beaucoup de sucre de canne, de dextrine, etc. : La liqueur à essayer est additionnée de quelques gouttes d'acétate de cuivre contenant un léger excès d'acide acétique. On porte à l'ébullition, on retire immédiatement du feu et on abandonne le mélange à lui-même pendant deux à trois heures.

Si le liquide renferme une trace de glucose, au bout de ce temps il s'est formé un précipité manifeste de protoxyde de cuivre. La dissolution d'acétate se prépare de la manière suivante : Une partie, en poids, d'acétate de cuivre cristallisé est dissoute dans 15 parties d'eau ; à 200 centimètres cubes de cette solution, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide acétique (à 38 p. 100 d'acide anhydre).

311. — Dosage de l'azote, des matières grasses, de la cellulose brute et des cendres. — Ces divers dosages s'effectuent, le cas échéant, par les méthodes décrites à l'*Analyse immédiate des fourrages* (§§ 286 et suiv.). On emploie comme matière première, soit la pulpe séchée rapidement à l'étuve Gay-Lussac, soit mieux des tranches de betteraves macérées dans l'alcool et séchées ensuite à l'étuve (v. § 254). Je me bornerai à appeler l'attention des analystes sur les résultats, au premier abord singuliers, que présente le dosage des matières protéiques, dans la

betterave à certaines périodes de son développement. Il arrive quelquefois que le taux de l'azote trouvé, multiplié par 6,25, donne un poids de matière protéique considérable et qu'il ne faut pas attribuer sans réserve aux matières albuminoïdes. Cette anomalie s'explique si l'on se rappelle la découverte récente, dans la betterave à sucre, d'un alcaloïde particulier, la *bétaine*, dont la présence peut induire en erreur sur le taux réel des substances albuminoïdes.

312. — **Dosage des nitrates.** — Les betteraves renferment quelquefois des quantités notables de nitrates, provenant, pour la majeure partie, des fumures appliquées à leur culture. On dose ces nitrates dans le résidu obtenu (§ 305) par la méthode de Schlœsing, après avoir rapproché suffisamment les liqueurs pour que la quantité employée fournisse au moins 50 centimètres cubes de bioxyde d'azote; on trouve alors dans la table spéciale (*Nitrate de soude*) le taux correspondant d'azote nitrique.

313. — **Dosage de la fécule.** — Certaines betteraves contiennent des proportions notables de fécule. On peut doser ce corps par la méthode indiquée § 256. Il est d'ailleurs très-rare, en dehors de recherches purement scientifiques, qu'on ait à effectuer ce dosage, sans intérêt direct pour l'industriel.

314. — **Remarque générale.** — La méthode que je viens de décrire s'applique également à l'analyse des turneps, des mangolds, du sorgho, de la canne à sucre, etc., en apportant aux manipulations les modifications que comporte la nature spéciale de la matière à analyser, modifiées que tout chimiste imaginera à l'occasion. On ne doit jamais perdre de vue l'importance de l'échantillon ou fourrage à soumettre à l'analyse, et l'on opérera : cas de la canne et du sorgho sur la moyenne de toute la plante, tige et feuilles.

IV. — POMMES DE TERRE. — TOPINAMBOURS.

315. — **Dosage industriel de la fécule.** — Depuis plusieurs années, j'engage, sans grand succès jusqu'ici, je dois le dire, les féculiers et les planteurs de pommes de terre à prendre pour base de leurs marchés le taux centésimal de la fécule contenue dans les pommes de terre. Les écarts considérables que l'on constate dans la richesse en fécule de ce tubercule (9 à 25 p. 100 de fécule) justifient complètement ce conseil. Les procédés indiqués depuis longtemps, en Allemagne, par Pohl, Krockner et d'autres, fournissent des résultats suffisamment approchés et très-faciles à obtenir, et les directeurs de stations agronomiques ne sauraient trop insister sur ce mode de transaction équitable.

Le rapport existant entre la densité et le taux de fécule des pommes de terre offre un moyen rapide de dosage de ce principe immédiat. Pour prendre la densité, on commence par échantillonner le lot de pommes de terre à examiner. L'échantillonnage étant fait et représentant, autant que possible, la moyenne du lot, on peut recourir à l'une des trois méthodes suivantes pour déterminer le poids spécifique moyen des tubercules :

1° *Balance hydrostatique.* — A l'un des plateaux d'une balance ordinaire on suspend un filet dont la tare est faite à l'aide de poids quelconques; dans ce filet, on place les pommes de terre (8 à 10 kilogr.) et l'on en prend le poids dans l'air. On plonge ensuite le filet et son contenu dans un seau rempli d'eau et on rétablit l'équilibre rompu, en enlevant un nombre suffisant de poids marqués sur l'autre plateau. En divisant l'un par l'autre les poids obtenus dans les deux pesées, on connaît immédiatement la densité du lot sur lequel on expérimente. Cette méthode est applicable dans toutes les usines ou exploitations rurales et

fournit la densité avec une approximation assez grande; quatre pesées, faites dans ces conditions, donnent des nombres comme ceux-ci :

- 1^{re} pesée : densité, 1.098.
- 2^e pesée : densité, 1.096.
- 3^e pesée : densité, 1.094.
- 4^e pesée : densité, 1.097.

On peut compter, comme on le voit, sur les deux premières décimales. Il faut tenir compte de la température et opérer à 15° environ.

2° *Méthode de l'eau salée.* — Dans un vase de 5 à 6 litres de capacité, on verse environ 2 litres d'eau saturée à froid de sel marin, puis on place dans le liquide 20 pommes de terre préalablement lavées et essuyées avec un linge mou. On agite et l'on verse de l'eau pure jusqu'à ce que la moitié des pommes de terre gagne le fond du vase; à ce moment on prend la densité du liquide avec un aréomètre⁽¹⁾. Cette densité est la densité moyenne des pommes de terre sur lesquelles on opère.

3° *Méthode de Stohmann.* — Cette méthode est fondée sur la mesure du volume d'eau déplacé par les pommes de terre, convenablement échantillonnées comme toujours. L'appareil se compose d'un cylindre de verre de 2 litres et demi environ de capacité, dans lequel on introduit une quantité d'eau, déterminée par l'affleurement d'une pointe verticale soudée à une lame métallique à la partie supérieure du cylindre. On place les pommes de terre (6 à 8 par exemple) dans le cylindre, puis on pose sur le cylindre une seconde plaque munie d'une pointe plus courte que la première et l'on ajoute de l'eau jusqu'au

(¹) L'aréomètre spécial de Krockner, en vente chez Bossu-Constantin, à Nancy, est préférable aux autres aréomètres.

moment où la deuxième pointe affleure la surface du liquide. Comme on connaît à l'avance, par expérience, le volume d'eau compris dans le cylindre limité par les deux pointes, un simple calcul permet de mesurer le volume d'eau déplacé par les pommes de terre, et conséquemment la densité moyenne de celles-ci.

Lorsqu'on a déterminé, par l'un ou l'autre de ces procédés, la densité des pommes de terre, on trouve immédiatement leur teneur en fécule et en substance sèche en consultant la table suivante :

Table pour le dosage de la fécule.

DENSITÉ.	SUBSTANCE sèche p. 100.	FÉCULE p. 100.	DENSITÉ.	SUBSTANCE sèche p. 100.	FÉCULE p. 100.
1.060	17.0	9.5	1.096	25.3	17.8
1.063	17.6	10.2	1.099	25.9	18.5
1.066	18.3	10.9	1.102	26.7	19.3
1.069	19.0	11.5	1.105	27.4	20.0
1.072	19.6	12.1	1.103	28.1	20.7
1.075	20.3	12.8	1.111	29.4	21.5
1.078	21.0	13.5	1.114	29.7	22.0
1.081	21.7	14.2	1.117	30.3	22.6
1.084	22.4	14.9	1.120	30.9	23.3
1.087	23.1	15.7	1.123	31.6	24.1
1.090	23.8	16.4	1.126	32.4	24.8
1.093	24.6	17.1	1.129	33.1	25.5

316. — Dosage de l'eau, des matières protéiques, de la graisse, de la fécule, de la cellulose et des cendres. — On opère comme je l'ai indiqué,

à l'*Analyse des fourrages et des betteraves*. Pour toutes les analyses industrielles cela suffit. En vue de recherches scientifiques, il est préférable de recourir aux méthodes décrites dans l'*Analyse immédiate des végétaux*.

La fécule peut se doser directement comme il est dit § 256, à l'aide de sa transformation en sucre par l'action combinée de la chaleur et de l'acide sulfurique.

317. — Analyse des topinambours. — Les méthodes d'analyse que nous venons de donner s'appliquent parfaitement à l'examen des topinambours. Il est bon de faire observer que les matières solubles dans l'eau doivent particulièrement être examinées au point de vue du sucre, le topinambour renfermant de grandes quantités de sucre de glucose tout formé. Le principe féculent particulier à cette plante, l'inuline, peut, comme la fécule, être transformé en sucre par une longue digestion avec l'eau acidulée, sous pression et à la température de 110 à 120 degrés.

V. — FOURRAGES FERMENTÉS ET ENSILÉS. — MAÏS.

FOIN BRUN. — PÛLPES. — DRÊCHES, ETC.

318. — Remarque générale. — La fermentation et l'ensilage ont pour résultat des transformations chimiques accompagnées de la production de quantités variables d'acides fixes et volatils : acétique, propionique, butyrique ; d'alcool d'éthers, etc. Les méthodes données précédemment s'appliquent à l'analyse de tous ces fourrages, à la condition qu'on effectue les dosages à la fois sur les matières solubles dans l'eau et sur les résidus insolubles dans ce liquide. On trouvera dans les chapitres précédents toutes les indications nécessaires pour effectuer le dosage approximatif ou rigoureux, suivant les cas, de tous les principes immédiats importants : sucre, amidon, glucose, cellulose, matières grasses et azotées, acide acétique, cendres.

III. — BOISSONS ET LIQUIDES FERMENTÉS.

I. — BIÈRE.

319. — **Dosages à effectuer.** — Les composés qu'il importe de doser dans la bière sont les suivants : alcool, extrait, cendres, matière protéique, sucre, matière gommeuse, acides carbonique, acétique et lactique. Le principe amer du houblon, la lupuline, ne peut pas être dosé exactement.

320. — **Dosage de l'alcool.** — On prend 400 centimètres cubes de bière, qu'on verse dans un vase de 1 litre et demi à 2 litres et qu'on agite violemment pendant quelque temps afin d'expulser la plus grande partie de l'acide carbonique. On distille ensuite la bière en évitant qu'il se forme trop de mousse et l'on pousse la distillation jusqu'à réduction du liquide à moitié environ. Au lieu de lire directement dans le produit de la distillation le degré aréométrique, il est préférable dans tous les cas, et indispensable si l'on opère sur une bière acide, d'ajouter 100 centimètres cubes d'eau de chaux et autant d'eau et de distiller à nouveau le mélange, de manière à obtenir 200 centimètres cubes de liquide, dont on mesure le degré alcoolique à l'aide d'un alcoomètre sensible.

321. — **Dosage de l'extrait.** — On peut l'effectuer de deux manières : approximativement et rigoureusement.

a) *Méthode approximative.* — La méthode approchée consiste à déterminer le poids et la densité du résidu obtenu dans la distillation qui a servi à doser l'alcool, et à calculer d'après les nombres trouvés, à l'aide de la table suivante, le taux d'extrait par litre. Cette méthode n'est pas à beaucoup près aussi exacte que le procédé par dessic-

cation. Mais elle fournit rapidement des indications suffisantes dans un grand nombre de cas. Je laisse au chimiste le soin d'apprécier le degré d'exactitude qu'il désire obtenir pour le but qu'il se propose.

Table pour le dosage de l'extrait.

EXTRAIT p. 100 en poids.	DENSITÉ.	EXTRAIT p. 100 en poids.	DENSITÉ.	EXTRAIT p. 100 en poids.	DENSITÉ.
1	1.0040	9	1.0363	17	1.0700
2	1.0080	10	1.0404	18	1.0744
3	1.0120	11	1.0446	19	1.0788
4	1.0160	12	1.0488	20	1.0832
5	1.0200	13	1.0530	21	1.0877
6	1.0240	14	1.0572	22	1.0922
7	1.0281	15	1.0614	23	1.0967
8	1.0322	16	1.0657	24	1.1013

b) *Méthode rigoureuse.* — On mélange 20 grammes de bière à du sable bien sec et l'on évapore à 100 degrés le mélange rendu homogène, on achève la dessiccation sur l'acide sulfurique et l'on ne considère la perte comme définitive que lorsque deux pesées consécutives accusent le même poids pour le résidu.

322. — **Dosage des cendres.** — On évapore 200 centimètres cubes de bière dans une capsule de platine tarée; on calcine le résidu à basse température et l'on en prend le poids. Les cendres de bière non falsifiée ne contiennent que des traces d'acide carbonique; si le taux des cendres est élevé et si, surtout, ces dernières dégagent beaucoup d'acide carbonique sous l'influence d'une addition de quel-

ques gouttes d'acide nitrique, il y a lieu de soupçonner l'addition à la bière de carbonates alcalins. La bière de mars de bonne qualité contient de 0,155 à 0,400 p. 100 de cendres, en moyenne 0,260 p. 100 environ, soit, 5 p. 100 du poids de l'extrait sec.

Si l'on demande au chimiste la composition élémentaire des cendres, il procédera par les méthodes indiquées §§ 275 et suivants.

323. — Dosage des matières protéiques. — On évapore 25 à 30 grammes de bière à consistance sirupeuse; on ajoute ensuite du plâtre sec en quantité suffisante pour obtenir dans le mortier une poudre bien homogène et l'on procède au dosage de l'azote par la chaux sodée, avec les précautions indiquées §§ 27 et suivants.

324. — Dosage des matières gommeuses. — Le malt employé à la fabrication de la bière introduit dans celle-ci des matières gommeuses de nature diverse, dont on détermine en bloc le poids de la manière suivante : On évapore, au bain-marie, à consistance sirupeuse, 100 grammes de bière; à plusieurs reprises on traite la masse par l'alcool à 85° centésimaux, en laissant chaque fois digérer le mélange, jusqu'à ce que la dernière addition d'alcool fournisse un liquide incolore. On décante l'alcool; on dessèche, à 100°, le résidu insoluble dans ce liquide, on le pèse, puis on le calcine, et du poids primitif de la substance insoluble sèche, on défalque : 1° le poids des cendres; 2° le poids des matières protéiques obtenues précédemment. La différence donne le poids des matières gommeuses.

325. — Dosage du sucre. — Le liquide alcoolique obtenu dans le dosage de la matière gommeuse contient tout le sucre de la bière. On le divise en deux portions égales. On évapore à siccité la première, on calcine le résidu et l'on pèse les cendres. La seconde moitié du li-

quide, étendue d'eau, est évaporée au bain-marie jusqu'à expulsion complète de l'alcool; on étend le résidu à 200 centimètres cubes et, dans cette liqueur, on dose le sucre par la liqueur cupro-potassique. En employant la méthode des pesées, il est inutile de décolorer le liquide; si l'on opère par liqueur titrée, on décolore préalablement à l'aide du noir animal. (Voir *Analyse de l'urine*, § 403.)

326. — Dosage de l'acide carbonique. — Le dosage de ce gaz se fait par la méthode décrite § 50, en opérant sur 100 ou 150 centimètres cubes de bière. On conduit l'opération avec toutes les précautions décrites dans ce paragraphe. L'addition de sel marin à la bière pour détruire la mousse (10 p. 100) rend quelquefois service, mais, en général, on peut s'en dispenser.

327. — Dosage des acides acétique et lactique. — Ces deux acides se rencontrent fréquemment à l'état de liberté dans la bière. Avant de chercher à les doser, il convient de chasser complètement l'acide carbonique.

Pour cela, on pèse 100 grammes de bière, on l'étend d'eau; on place le mélange dans un grand matras pourvu d'un réfrigérant de Schlœsing (fig. 38, p. 314). Cette disposition a pour objet de ramener dans le matras l'eau qui se volatilise, entraînant de l'acide acétique avec elle. Lorsque tout l'acide carbonique a été chassé, on étend le résidu de la bière en ajoutant assez d'eau pour obtenir une liqueur d'un jaune très-pâle, et l'on dose l'acide total (acétique et lactique) à l'aide d'eau de chaux titrée. L'acide rosolique convient très-bien pour apprécier la fin de l'opération.

Dans une capsule de porcelaine, on évapore à consistance sirupeuse un volume déterminé du même liquide; on se débarrasse ainsi complètement de l'acide acétique. On étend d'eau le résidu et on prend de nouveau le titre acidimétrique du liquide; le taux d'acide dosé dans cette

seconde opération correspond à l'acide lactique. On connaît, par différence, la quantité d'acide acétique.

328. — Détermination de la concentration du moût. — On est en mesure, d'après les études de Balling, connaissant la teneur en alcool et en extrait d'une bière, de déterminer la concentration du moût qui l'a produite, c'est-à-dire la quantité approximative du *malt* employé. On sait, d'une part, que dans la fermentation complète de 100 grammes de sucre de glucose il se produit 51^{sr},11 d'alcool ; par conséquent, en multipliant le taux d'alcool trouvé par le facteur 1,956, on connaît le poids du sucre existant primitivement dans le moût. On trouve, d'autre part, le poids des éléments du moût nécessaires à la fermentation de cette quantité de sucre, en multipliant par 0,05619 le poids du glucose préexistant, les déterminations précises de Balling ayant établi qu'à 100 parties de glucose décomposé correspond la production de 5,617 parties de levûre de bière.

L'expérience a démontré que pour évaluer très-approximativement la richesse en principes fermentescibles du moût, il faut multiplier par le facteur empirique 0,964 la somme : 1° du taux de l'extrait ; 2° du sucre calculé d'après l'alcool trouvé ; 3° de la levûre correspondant à cette quantité de sucre.

Supposons que l'analyse d'une bière ait fourni 4,5 p. 100 d'alcool, et 5,6 p. 100 d'extrait. D'après cette règle, on trouve que 4,5 d'alcool correspondent à 8,80 de glucose, dont la transformation correspond à 0,49 de levûre. La composition du moût aurait donc été la suivante :

Glucose	8,80
Extrait	5,60
Levûre	0,49

Total 14,89

qu'il faut multiplier par 0,964, ce qui donne 14,35 pour le poids des matières fermentescibles du moût.

329. — Essai du malt. — Pour déterminer la valeur de l'orge germée destinée à la fabrication de la bière (malt), on procède de la manière suivante : On moud 100 grammes de malt à essayer, on les place dans une capsule tarée, on ajoute 450 centimètres cubes d'eau et on laisse macérer le malt pendant une heure environ à froid. On chauffe ensuite pendant 40 à 50 minutes sans dépasser la température de 55° à 60°; enfin on porte le liquide à une température voisine de l'ébullition; on laisse alors refroidir. On place la capsule sur la balance et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le contenu de la capsule pèse 533 grammes. On peut admettre en effet que le malt renferme 33 p. 100 de substance insoluble (drèche), de sorte que le liquide correspond sensiblement à 500 grammes. On colle à la gélatine et filtre la liqueur, et l'on prend le titre du moût au saccharimètre (¹).

Supposons qu'au saccharimètre on ait lu 10°8; 100 gr. de moût contiendraient, par conséquent, 10^{gr},8 d'extrait.

Le poids total du moût étant 500 grammes, il contient 108×5 , soit 540 grammes d'extrait. Le taux d'extrait du malt est donc de 54 p. 100, puisque ces 500 grammes de liquide correspondent à 100 grammes d'extrait.

Un malt de bonne qualité renferme de 60 à 65 p. 100 d'extrait. D'après Balling, le blé donne 70 p. 100, le seigle 65, l'orge 60, l'avoine 42, le maïs 50 d'extrait.

La méthode que je viens de donner ne fournit pas des résultats rigoureux, mais très-suffisamment approchés pour les besoins techniques.

(¹) Je renvoie, pour la description et l'emploi de cet instrument, aux traités généraux d'analyse et à l'instruction qui accompagne le saccharimètre à pèsoir, préférable aux autres systèmes.

II. — ANALYSE DES VINS. — FALSIFICATIONS.

ADDITION D'ALCOOL, — D'EAU, — DE MATIÈRES COLORANTES. — DÉRIVÉS DE L'ANILINE. — MATIÈRES VÉGÉTALES. — SUREAU. — INDIGO. — MYRTILLE. — CARMIN. — COCHENILLE.

330. — **Questions à résoudre. Corps à doser.** —

L'importance de l'industrie vinicole, la valeur de ses produits, la multiplicité des moyens d'adultération dont ils sont l'objet, l'intensité que la fraude a prise depuis quelques années, m'engagent à entrer dans tous les développements nécessaires pour présenter l'état exact de nos connaissances, bien incomplètes encore, sur l'analyse des vins.

Ce sujet important a été l'objet d'un très-grand nombre de publications; je m'attacherai, dans ce qui va suivre, à l'indication des procédés qui renferment des résultats positifs, laissant de côté toutes les méthodes douteuses, dont le nombre égale l'imperfection.

Les éléments constitutifs du vin qu'il importe de déterminer pour établir d'une façon positive si l'on a affaire à un produit pur ou à un mélange frelaté sont : 1° l'alcool; 2° l'acidité; 3° l'extract; 4° les cendres; 5° la nature de la matière colorante.

Exécutées avec soin et, si cela est possible, comparativement sur des types authentiques de vin d'un même cru et d'une même année que le vin suspect, ces cinq déterminations conduisent sûrement le chimiste à affirmer qu'un vin donné est ou non falsifié.

331. — **Falsifications et adultérations.** — Les opérations principales qui constituent, à des titres divers, une adultération ou une falsification d'un vin sont les suivantes : 1° addition d'eau; 2° addition d'alcool dans un vin étendu d'eau; 3° addition de matière colorante.

Si l'usage du plâtrage n'était pas, à tort, considéré par

le commerce des vins comme une opération parfaitement licite et, dans certains cas, indispensable à la conservation du vin, je serais tenté de le regarder comme une opération qu'on devrait interdire, un vin naturel ne contenant pas de sulfate de potasse. Quant à l'addition d'acide sulfurique au vin, pratique qui semble s'introduire dans le Midi, il va sans dire qu'elle constitue une véritable falsification qu'il faut réprimer avant qu'elle n'atteigne des proportions dangereuses.

La pratique frauduleuse la plus répandue aujourd'hui consiste dans les opérations suivantes : Un vin naturel, généreux, du roussillon par exemple, étant donné, on l'étend d'eau (20, 25, 30 p. 100 de son volume); on ramène, par une addition d'alcool, le mélange à son degré primitif et, pour en rehausser la teinte, on ajoute soit une matière colorante isolée, soit, c'est le cas des habiles contrefacteurs, un mélange de diverses substances colorantes.

Un exemple va montrer l'importance des bénéfices frauduleux que ces manipulations coupables permettent de réaliser. Il me servira en même temps à faire voir comment l'analyse immédiate, pratiquée par les méthodes décrites plus loin, permet d'affirmer la fraude.

L'analyse d'un vin de Roussillon pur (sauf cependant l'addition de plâtre) vendu 25 fr. l'hectolitre, sur place, a fourni les résultats suivants :

Alcool.	13,2 p. 100.
Extrait ⁽¹⁾ :	27,5 par litre.
Acide ⁽²⁾	6,3 —
Cendres.	5,0 —

(¹) Residu du vin évaporé à sec, au bain-marie ou à l'étuve de Gay-Lussac à 98°.

(²) Calculé en acide sulfurique, comme je l'indiquerai plus loin.

Le vin a été, en outre, reconnu exempt de matières colorantes artificielles et notamment de fuchsine et de sucreau. Le négociant auquel il était adressé, édifié par cette analyse sur la pureté du vin, en prend livraison. Quinze jours plus tard, la même maison de gros lui annonce l'envoi de la seconde partie de la livraison, identique, d'après facture, à la première et sortant des mêmes foudres. A l'arrivée, on prélève un échantillon, envoyé comme précédemment au laboratoire de la Station.

Cet échantillon, analysé, présentait la composition suivante :

Alcool.	13,1 p. 100.
Extrait	17,5 par litre.
Acide.	4,0 —
Cendres.	4,1 —

La coloration est identique à celle du vin de la première livraison; l'analyse décèle la présence de fuchsine en quantité très-notable. Il est facile d'établir, par la comparaison de ces deux analyses, la nature de la fraude et son importance pécuniaire, tant pour le vendeur que pour l'acheteur.

Le titre en alcool est sensiblement le même dans les deux vins, les taux d'extrait et d'acide ont au contraire notablement changé et leurs écarts vont nous servir à évaluer, d'une manière très-approchée, l'addition d'eau faite au vin primitif pour obtenir le mélange livré en second lieu.

Voici le type du calcul à faire en pareil cas : j'appellerai A le roussillon pur et B le vin étendu d'eau :

100 litres du vin A donnent: 2750 gr. d'extrait et 630 gr. d'acide.
 100 litres du vin B donnent: 1750 gr. d'extrait et 400 gr. d'acide.

Différence par hectolitre: 1000 gr. d'extrait et 230 gr. d'acide.

Or, $2750 : 1750 :: 100 : 63,63$; d'où il résulte que 100 litres du vin B contiennent 63^l,63 de vin A et 36^l,37 d'eau

ajoutée. La proportion d'acide a varié dans le même rapport que celle de l'extrait. Quant au taux des cendres qui, par le fait d'addition d'eau, aurait dû tomber à 3,24 par litre, diminution correspondante à celle de l'extrait et de l'acide, il s'élève encore à 4,1 dans le vin frelaté; cela tient à l'addition du colorant, qui laisse par lui-même un résidu fixe plus ou moins considérable, suivant sa provenance. Inutile de faire observer que, dans presque tous les cas, le titre en alcool demeure invariablement conforme à la garantie des marchés; cela s'explique aisément par cette double considération que jusqu'ici le seul contrôle auquel l'acheteur soumette les vins qui lui sont livrés est la vérification du taux d'alcool et, d'autre part, que le vinage, c'est-à-dire l'addition d'alcool au vin, se faisant en franchise de droit jusqu'à 15 p. 100, le vendeur ramène invariablement et presque sans frais, le titre d'un vin à son taux garanti, après avoir ajouté de l'eau.

Quant au bénéfice du vendeur et à la perte correspondante de l'acheteur, ils sont faciles à établir. La vente à laquelle je fais allusion portait sur 275 hectolitres à 25 fr. pris en gare, à la résidence du vendeur :

$$275 \text{ hectol. à } 25 \text{ fr.} = 6,875 \text{ fr., prix de vente.}$$

Ces 275 hectolitres ont été fabriqués avec 175 hectolitres de vin à 25 fr. = 4,375 fr., et 100 hectolitres d'eau.

Le bénéfice d'une part, la perte de l'autre s'élèvent donc respectivement à $6,875 - 4,375 = 2,500$ fr.

Je ne fais pas entrer en ligne de compte le prix du colorant (2 fr. le kilogramme) dont quelques grammes par litre suffisent pour obtenir, dans un mélange du genre de celui qui m'occupe, une teinte conforme à celle de la première livraison.

D'après ce qui précède, la marche à suivre pour l'examen d'un vin suspect est tout indiquée. Je vais successivement passer en revue les divers dosages à effectuer.

332. — Dosage de l'alcool. — Presque toutes les garanties sur le titre en alcool d'un vin reposant, dans la pratique, sur l'emploi de l'alambic Salleron, on peut, à de rares exceptions près, se contenter de faire usage de cet appareil et des tables qui l'accompagnent. Voici la description de cette méthode :

a) *Description de l'alambic Salleron.* — L'alambic se compose des pièces suivantes :

Fig. 38.
Alambic Salleron.

- 1° Une lampe, A, alimentée par de l'esprit-de-vin;
- 2° Une chaudière de cuivre, B, supportée par une enveloppe ou fourneau, M, qui concentre la chaleur autour de la chaudière;
- 3° Un serpentín contenu dans un réfrigérant, C, supporté par trois pieds en cuivre.

Le serpentin communique avec la chaudière au moyen d'un tube en étain, D, terminé par deux raccords, EE', qui s'adaptent au col de la chaudière et à l'ouverture du serpentin par des brides à vis de pression ;

4° Une burette L, sur laquelle est gravé un trait, *a* ;

5° Deux alcoomètres, F, dont l'un sert pour les vins ordinaires et l'autre pour les vins alcooliques et les liqueurs sucrées ;

6° Un thermomètre, G, à échelle centigrade ;

7° Une petite pipette en verre.

b) Pour faire usage de l'instrument, on mesure, dans la burette L, le liquide à distiller ; à l'aide de la pipette, on amène exactement le niveau devant le trait *a*, et l'on vide le contenu de la burette dans la chaudière. On remplit une seconde fois la burette de la même manière, et l'on verse encore le liquide dans la chaudière. Il reste dans la burette quelques gouttes de vin ; on y ajoute un peu d'eau, on rince, et l'on verse de nouveau cette petite quantité de liquide dans la chaudière. On est certain de cette manière que la totalité du vin mesuré sera soumise à la distillation.

On ferme alors la chaudière avec le tube D ; on verse de l'eau froide dans le réfrigérant, et il ne reste qu'à mettre la lampe dans le fourneau pour que l'appareil fonctionne.

Le vin ne tarde pas à entrer en ébullition : la vapeur s'engage dans le serpentin, s'y condense et tombe dans la burette. On renouvelle de temps à autre l'eau du réfrigérant, au moyen de l'entonnoir J, et l'on reçoit par le tube H l'eau qui s'est échauffée.

On distille jusqu'à ce que le liquide recueilli dans la burette parvienne un peu au-dessous du trait *a*. On complète exactement le volume jusqu'à ce trait avec de l'eau que l'on ajoute au moyen de la pipette. On agite le mé-

lange et on laisse reposer pendant quelques instants, pour que les bulles d'air introduites par l'agitation disparaissent; puis on plonge successivement dans le liquide l'alcoomètre et le thermomètre.

Il est utile de mouiller légèrement la tige de l'alcoomètre, afin qu'il puisse flotter librement dans le liquide. Il faut aussi que celui-ci mouille bien l'éprouvette, ce qui implique que toutes les pièces de verre soient parfaitement propres et exemptes de matières grasses. On obtient facilement ce résultat en les lavant avec un linge imbibé d'alcool.

On effectue la lecture de l'alcoomètre en plaçant l'œil au-dessous de la surface du liquide, puis on relève la tête jusqu'à ce que l'on voie cette surface comme une ligne droite qui coupe la tige de l'alcoomètre; on lit la division qui se trouve sur cette ligne. Il ne faut jamais lire en regardant par-dessus le liquide et ne point tenir compte du ménisque qui s'élève autour de la tige au-dessus de cette surface.

On note l'indication du thermomètre et l'on détermine, au moyen des tableaux qui accompagnent l'appareil, la richesse réelle du produit distillé.

L'usage de ces tableaux est très-facile : on cherche dans la première colonne horizontale le nombre correspondant à l'indication de l'alcoomètre, et, dans la première colonne verticale, le degré indiqué par le thermomètre. A l'intersection de ces lignes, on trouve la richesse alcoolique du liquide distillé, soit la quantité d'alcool pur qu'il renferme, exprimée en centièmes de son volume.

Mais il faut remarquer que tout l'alcool du liquide soumis à la distillation occupe maintenant un volume moitié moindre que dans le liquide lui-même : la richesse trouvée est donc double de celle de l'échantillon soumis à l'analyse; il faut par conséquent prendre la moitié du résultat obtenu.

Exemple : L'alcoomètre marque 20 degrés et le thermo-

mètre 19 : la richesse alcoolique correspondante est 18,8, et celle du liquide essayé est la moitié de 18,8, soit 9,4.

Pour l'essai des vins capiteux, xérès, madère, porto, etc., et pour les liqueurs sucrées dont la richesse est généralement supérieure à 25 p. 100, on ne peut opérer comme il vient d'être dit, parce que l'on aurait à mesurer des richesses supérieures à 50 degrés, pour lesquelles l'alcoomètre, gradué jusqu'à 50 degrés, serait lui-même insuffisant.

Dans ce cas, on verse dans la chaudière une seule éprouvette du liquide à essayer et l'on y ajoute un volume égal d'eau. Les mesurages se font comme je l'ai indiqué en commençant, et le reste de l'opération n'est pas changé. Seulement l'indication de l'alcoomètre donne immédiatement la richesse cherchée, et il n'est plus besoin de prendre la moitié du résultat trouvé.

333. — Procédé Pasteur. — Quand on veut doser rigoureusement l'alcool d'un vin, il est préférable de procéder comme Pasteur, Balard et Wurtz l'ont fait dans l'expertise de Mège.

On distille 200 centimètres cubes de vin, on recueille 100 centimètres cubes, auxquels on ajoute 50 centimètres cubes d'eau de chaux et 50 centimètres cubes d'eau, puis on soumet le mélange à une nouvelle distillation en recueillant 100 centimètres cubes, dont on dose l'alcool, à la température de 15 degrés, au moyen d'un alcoomètre très-sensible et dont on a vérifié les indications par la mesure des densités de divers liquides alcooliques. On prend pour taux de l'alcool la moitié du nombre fourni par l'alcoomètre.

L'emploi de l'eau de chaux a pour but principal d'éviter les causes d'erreur provenant de l'acide que contient le vin. Si l'on n'a qu'une petite quantité de vin à sa disposition, il faut conserver le résidu de la distillation pour y rechercher la fuchsine et les autres dérivés de l'aniline.

334. — Détermination de l'acidité. — On prend 10 centimètres cubes de vin qu'on place dans un tube à essai. On y verse ensuite, à l'aide d'une burette de Gay-Lussac, de l'eau de chaux, titrée par rapport à une liqueur très-étendue d'acide sulfurique, on agite constamment le vin et on continue l'addition d'eau de chaux jusqu'au moment précis, très-facile à saisir, où une seule goutte de la solution alcaline détermine, sous forme de précipité floconneux, la séparation de la matière colorante. A cet instant, la totalité de l'acide est neutralisé. Ce mode de dosage, très-rapide, très-sûr et très-sensible, doit être préféré à tout autre. Il est beaucoup plus facile de saisir la fin de l'opération avec cette méthode que par le virage de la matière colorante à l'aide de soude ou de potasse titrées.

L'acidité ainsi déterminée représente l'acidité totale du vin; elle est évaluée en acide sulfurique monohydraté. On peut aussi l'évaluer en acide tartrique; mais je donne la préférence au premier mode d'évaluation ($\text{SO}^3.\text{HO}$), parce que les chiffres renfermés dans le rapport de Pasteur, Balard et Wurtz, sont tous rapportés à l'acide sulfurique et qu'on a ainsi des termes de comparaison fort utiles à consulter.

335. — Dosage de l'extrait. — On évapore à siccité, au bain-marie d'abord, à l'étuve de Gay-Lussac ensuite (à 98° environ), un volume de vin déterminé (10 à 15 centimètres cubes). Il y a danger à pousser la température plus haut, certains principes volatils de l'extrait pouvant être chassés, au-dessus de 100°. On peut aussi effectuer l'évaporation au contact de sable calciné et sec, ce qui rend l'opération plus rapide et fournit des nombres un peu plus élevés pour le poids du résidu, parce que la perte en glycérine et autres substances volatiles est moindre; mais, en général, l'évaporation directe peut être employée. Le point important est d'ailleurs d'opérer tou-

jours dans les mêmes conditions, surtout si l'on a à sa disposition des échantillons-types de vins pouvant servir de terme de comparaison pour l'analyse des vins suspects.

336. — **Dosage des cendres.** — On incinère au petit rouge le résidu, obtenu de 10 à 20 centimètres cubes, dans la détermination de l'extrait. Après avoir pesé les cendres, on verse quelques gouttes d'acide nitrique dans la capsule, en observant attentivement s'il y a ou non dégagement d'acide carbonique. Dans le cas de l'examen de vins naturels ou de vins très-légèrement plâtrés, les cendres font effervescence avec l'acide. Si l'on a affaire à du vin fortement plâtré, l'acide nitrique ne donne plus lieu à un dégagement d'acide carbonique, le plâtrage ayant fait passer tous les alcalis à l'état de sulfate.

337. — **Constataction du plâtrage.** — Tous les vins du Midi sont plus ou moins plâtrés; ceux de la Bourgogne, du Bordelais et de l'Est de la France ne le sont pas. Il résulte de cette différence que l'on peut à coup sûr, aujourd'hui du moins, affirmer l'addition de vin du Midi dans un vin vendu comme bourgogne ou bordeaux, si l'addition d'un sel soluble de baryte donne naissance, dans ce vin, à un précipité appréciable de sulfate de baryte.

Le plâtrage a pour résultat de transformer les sels alcalins du vin en sulfate de potasse. On est convenu, avec Poggiale, de considérer comme plâtrés au maximum, les vins qui, après addition de 10 centimètres cubes d'une solution titrée de chlorure de baryum (contenant par litre 5,608 de $\text{BaCl } 2\text{HO}$) à 10 centimètres cubes de vin, et filtration, précipitent encore par l'addition d'une nouvelle quantité de sel barytique. Au plâtrage, pratiqué à cette dose, correspondent 4 grammes de sulfate de potasse par litre. Bien que le plâtrage ne soit pas considéré pour le vin du Midi comme une adultération, le chimiste devra toujours indiquer si le vin est ou non plâtré.

338. — **Matières colorantes à rechercher.** —

L'addition de matières colorantes étrangères au vin se pratique dans le but : 1° de masquer le coupage par l'eau (mouillage) ; 2° de rehausser la couleur de vins trop peu colorés, afin de les vendre à un prix supérieur à leur valeur ; 3° d'atténuer la coloration jaunâtre que présentent certains vins dans les mauvaises années de récolte.

Pendant longtemps, le commerce s'est contenté, pour atteindre ces divers buts, d'employer des matières colorantes végétales inoffensives : rose trémière, baies de sureau, myrtille, hièble, etc. ; il a eu recours ensuite à l'indigo et à la cochenille ; enfin, depuis quelques années, l'emploi des dérivés colorés de l'aniline plus ou moins impurs, très-souvent arsenicaux, grenat, fuchsine, rosaniline, violet d'aniline, etc., a pris des proportions effrayantes pour la santé publique. La fuchsine arsenicale et les produits analogues sont de véritables toxiques ; la fuchsine pure elle-même est vénéneuse ; son emploi prolongé amène des désordres graves dans l'économie : diarrhée, céphalalgie, et enfin passage de l'albumine dans l'urine à la suite d'une altération spéciale du rein. (Expériences de Ritter et Feltz.) Il importe donc, au plus haut degré, de constater la présence ou l'absence de ces substances dans les vins livrés à la consommation et de poursuivre impitoyablement les fabricants éhontés, auxquels il n'est plus permis aujourd'hui d'arguer de leur ignorance des dangers que ces falsifications présentent pour la santé publique. Je m'attacherai dans les paragraphes suivants à indiquer les procédés à l'aide desquels on peut mettre en évidence l'addition au vin de certains principes colorants, laissant de côté toutes les méthodes dont les résultats sont douteux, incertains ou susceptibles d'interprétations vagues.

339. — **Recherche de la fuchsine et autres dérivés de l'aniline.** — Il n'y a, pour constater la pré-

sence de la fuchsine, qu'une seule bonne méthode imaginée, en 1873, par Falières et perfectionnée, en 1876, par E. Ritter. Cette méthode, appliquée à la Station de l'Est à un très-grand nombre d'analyses, m'a constamment donné les résultats les plus nets; elle conduit le chimiste à déceler dans un vin les moindres traces de fuchsine et, de plus, met entre ses mains une pièce à conviction : aucun des nombreux procédés publiés jusqu'à ce jour ne fournit de résultats certains, tous étant plus ou moins entachés de causes d'erreur. Voici comment il convient d'opérer.

340. — Procédé Falières-Ritter. — On prend 200 centimètres cubes du vin suspect; on les réduit de moitié environ par l'ébullition, la fuchsine se fixant mieux sur la laine après élimination de l'alcool. On laisse refroidir, puis on verse le vin dans un entonnoir à robinet, fermé également à sa partie supérieure, par un robinet de verre. On ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque, on agite vivement le mélange; la matière colorante naturelle du vin est précipitée par l'ammoniaque, la fuchsine reste en dissolution : par petites portions, on introduit de l'éther dans le mélange, en imprimant, après chaque addition, un mouvement giratoire au liquide contenu dans l'entonnoir et en évitant de produire une sorte d'émulsion qui résulterait d'une agitation trop énergique, surtout si l'on avait employé un excès d'ammoniaque. Si cette gelée particulière vient à se former, on la détruit aisément par une nouvelle addition d'éther. On laisse reposer, sans agiter après la dernière addition d'éther. Le liquide forme alors deux couches très-nettement superposées. On soutire la couche sous-jacente dans un vase spécial ⁽¹⁾; on lave à deux reprises la couche éthérée dans l'entonnoir, on sé-

⁽¹⁾ On réunit les liquides de plusieurs opérations pour en retirer, par distillation, l'éther qu'ils tiennent en suspension.

pare l'eau par décantation et l'on transporte enfin l'éther dans un matras de Bohême, en évitant avec soin de laisser tomber dans ce vase les quelques gouttelettes d'eau rassemblées au fond de l'entonnoir.

Dans le vase de Bohême bien sec, on a placé un fragment de laine à broder, de 10 centimètres environ de longueur, destiné à fixer les dérivés de l'aniline.

Le matras, contenant la laine et l'éther, est relié à un réfrigérant de Liebig, ce qui permet de recueillir l'éther. On conduit l'évaporation du réactif au bain-marie, à une température suffisante pour que l'ébullition de l'éther se fasse rapidement, afin que la fixation de la matière colorante ait lieu sur les parties extérieures de la laine. Quand les deux tiers de l'éther sont volatilisés (on emploie de 30 à 50 centimètres cubes d'éther par opération), on voit la laine se colorer en rose ou en rouge, suivant les proportions et la nature des dérivés de l'aniline ajoutés au vin. On pousse la distillation à siccité.

L'éther doit être pur, c'est-à-dire rectifié, mais non absolu. La laine ne doit pas être trop épaisse ; enfin, il faut apporter le plus grand soin à éviter toute introduction du liquide sous-jacent dans le matras où s'opère la réaction : en effet il arrive, si l'on a négligé cette précaution importante, que la laine prend une teinte jaune ocreux sale qui peut masquer complètement la présence de petites quantités de fuchsine.

Après chaque opération, l'entonnoir à boule et le matras de Bohême doivent être lavés à l'eau ammoniacale d'abord, à l'alcool et à l'eau ensuite, afin d'enlever toute trace de matières provenant du vin employé.

Exécuté avec soin, le procédé que je viens de décrire ne laisse absolument rien à désirer sous le rapport de la certitude et de la sensibilité des réactions. — Il est d'une application facile et l'on ne saurait trop engager les négoc-

ciants en vins à l'adopter pour l'examen de tous les vins qu'ils se proposent d'acheter. La pratique du *fuchsinage* a pris une telle extension, la vente des colorants à base de fuchsine, grenat et autres dérivés de l'aniline, se fait sur une telle échelle, en France, en Espagne, en Italie, que les négociants honnêtes sont les premiers intéressés à s'assurer de la pureté des vins qui entrent dans leurs caves. — La recherche de la fuchsine par ce procédé est aussi simple que le dosage de l'alcool par l'alambic Salleron. Comme essai préliminaire, on peut recourir à l'une des deux méthodes suivantes pour constater la présence de la fuchsine ⁽¹⁾.

341. — Procédé à la baryte⁽²⁾. — On prend 40 centimètres cubes de vin qu'on additionne d'un volume égal d'eau de baryte. On agite le mélange et on le jette sur un filtre. Si le vin est exempt de matières colorantes artificielles, le liquide filtré est jaune; il prend des teintes plus ou moins verdâtres si le vin a été additionné de colorant. Dans la liqueur filtrée, on verse de l'acide acétique en excès; si le vin renferme de la fuchsine, la teinte jaune passe au rose plus ou moins marqué. Agité avec une petite quantité d'alcool amylique, ce liquide se décolore entièrement en cédant toute la matière colorante rose à l'alcool qui surnage le mélange. La soie écrue plongée dans l'alcool amylique se colore en rose. L'addition de quelques gouttes d'hydrosulfite de soude, récemment préparé, à l'alcool amylique le décolore instantanément.

342. — Procédé Falières. — Dans un flacon ordinaire de 30 grammes de capacité, on introduit 5 à 6 grammes de vin suspect. On ajoute 8 à 10 gouttes d'ammoniaque et l'on remplit le flacon aux trois quarts avec de l'éther.

⁽¹⁾ Pasteur, Balard et Wurtz. Expertise de Montpellier.

⁽²⁾ Voir l'appendice.

On agite vivement et l'on abandonne le mélange au repos pendant 3 à 4 minutes. On décante une partie de cet éther dans un autre flacon et l'on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. Si le vin contient de la fuchsine, on voit se former au fond du vase une couche aqueuse plus ou moins colorée en rose. Falières ajoute : « La fuchsine est transformée, dans cette manipulation, en rosaniline incolore que l'éther enlève ; l'acide acétique transforme de nouveau la rosaniline en un sel coloré qui tombe au fond de l'eau. Ce procédé est très-sûr et d'une application tellement facile que les commissaires de police en font usage dans diverses villes et que les indications qu'ils obtiennent ont toujours été confirmées par le chimiste-expert. »

Lorsque les vins sont très-faiblement fuchsinés, le procédé à la baryte et celui de Falières peuvent devenir infidèles. Avec la modification indiquée plus haut (laine), il n'y a, au contraire, aucune erreur possible dans la recherche de quantités même très-faibles de fuchsine.

343. — **Dosage de la fuchsine.** — Y a-t-il lieu, en cas d'expertise judiciaire, de chercher à déterminer la dose de fuchsine introduite dans le vin ? Pour ma part, je ne le pense pas : la fraude résulte de l'introduction dans le vin d'un principe nuisible qui n'y existe pas naturellement, en vue d'obtenir un produit susceptible d'être vendu au-dessus de sa valeur réelle. Le chimiste-expert doit donc se borner à constater la *présence* de la matière colorante étrangère sans en rechercher la *dose*. Des essais comparatifs faits sur des vins naturels additionnés de quantités connues de fuchsine, grenat et autres dérivés, sont d'ailleurs le seul moyen rapide que nous ayons jusqu'ici d'apprécier approximativement le degré de la falsification ; mais, je le répète, alors même que nous serions en possession d'un procédé rigoureux de dosage, je m'abstiendrais toujours, en qualité d'expert, d'indiquer les doses de colorant ajoutées au

vin. En toxicologie on doit toujours se borner à indiquer la présence d'un poison sans en fixer la quantité : l'intention criminelle résulte de l'addition d'une matière qu'on sait être vénéneuse, sans qu'il soit nécessaire d'établir, au cas où cela est possible, la quantité qui a été incorporée à une substance alimentaire. — On peut poser à l'expert la question de savoir si des *traces* de fuchsine constatées dans un vin proviennent d'une addition directe de colorant dans le vin, ou bien de sa mise dans des fûts qui auraient précédemment contenu des vins fortement fuchsinés. Il est très-difficile de répondre péremptoirement à cette question : si, par l'analyse complète du vin, on constate qu'il n'est pas additionné d'eau, on peut, vraisemblablement admettre que les traces de fuchsine ne proviennent pas d'une addition frauduleuse qui n'aurait pas de raison d'être ; si, au contraire, on reconnaît une addition notable d'eau, il y a lieu d'incriminer le vendeur et de le poursuivre à raison de la présence de la fuchsine.

344. — Recherche de l'indigo⁽¹⁾. — Le carmin d'indigo est fréquemment employé seul dans la fabrication des vins : d'autre part, associé à diverses matières colorantes, dont il ramène la teinte à celle du vin, il entre dans les mélanges employés frauduleusement par certains commerçants. Il importe donc de rechercher l'indigo dans les vins soumis, comme suspects, à une expertise. Pasteur, Balard et Wurtz ont indiqué le moyen suivant :

C'est par la teinture qu'on peut constater dans un vin la présence de cette couleur, quelque exigüe, en quelque sorte, qu'en soit la proportion. On introduit respectivement, dans deux petites fioles semblables, du vin à examiner et

(¹) J'emprunte à l'excellent rapport de Pasteur, Balard et Wurtz les procédés de recherche relatifs à l'indigo et aux autres matières colorantes végétales.

du vin contenant, pour 50 centimètres cubes, un dixième de milligramme d'indigo, soit 2 milligrammes par litre, quantité qui ne change la couleur du vin auquel on l'ajoute que d'une manière inappréciable; après avoir déposé dans ces deux liquides une bande de laine mordancée avec de l'acétate d'alumine, d'une surface de 5 centimètres carrés environ, on soumet les deux vases à une température voisine de l'ébullition, pendant 15 ou 20 minutes. La petite bande attire la presque totalité de l'indigo contenu dans la liqueur, et les deux échantillons, dégorgés et séchés, présentent : celui qui a été teint dans le vin pur, la nuance pure du vin; l'autre, une nuance d'un bleu manifeste, quoique modifiée par le rouge du vin.

On peut aussi ajouter au vin additionné d'indigo, un peu de sulfate de potasse, que l'on précipite par le chlorure de baryum : le sulfate de baryte qui se dépose et qui se serait montré, après lavage, à peu près blanc, s'il n'y avait pas eu d'indigo, se montre coloré en bleu d'une manière sensible. Dans ce dernier cas, l'indigo, ainsi déposé sur une matière minérale très-résistante, peut être soumis à toutes les expériences qui auraient pour résultat d'en faire connaître nettement la nature.

345. — **Recherche de la cochenille ammoniacale.**

— L'emploi de cette substance est fréquemment associé à l'addition d'indigo, et presque toujours la présence d'une quantité appréciable de carmin d'indigo indique celle de la laque de cochenille dans le même vin.

La couleur de la cochenille résiste, à froid, à l'action désoxydante des hydrosulfites, mais, à l'ébullition, elle est promptement détruite par eux. On peut utiliser ⁽¹⁾ l'une et l'autre de ces propriétés pour la recherche de la cochenille dans les vins. En plaçant dans des tubes de dia-

(¹) Pasteur, Balard et Wurtz.

mètres égaux quelques centimètres cubes, d'une part du vin tenant de la cochenille (¹), de l'autre du vin pur de même nuance, pour terme de comparaison, l'addition de quelques gouttes d'hydrosulfite diminue la teinte de celui-ci sans agir sur celle de la cochenille; il en résulte qu'après quelques instants, le vin contenant cette matière colorante paraît plus coloré que le vin naturel; mais si l'on opère à chaud, la décoloration de la cochenille par l'hydrosulfite étant alors complète et instantanée, tandis que celle du vin est plus lente, c'est du côté du vin altéré que se manifeste une décoloration comparative, qui constitue un nouvel indice. Ces réactions ne sont sensibles et nettes qu'avec des vins contenant des proportions déjà notables de cochenille.

Quand cette substance n'existe qu'en très-faibles quantités dans un vin, le meilleur moyen pour en constater la présence est le suivant : Comme pour la recherche de la fuchsine, on précipite la matière colorante du vin par l'addition d'un volume égal d'eau de baryte, on filtre : la liqueur filtrée se colore en rose par neutralisation au moyen de l'acide acétique. L'addition de quelques gouttes d'hydrosulfite suffit pour distinguer si l'on a affaire à la fuchsine ou à la cochenille. La teinte de cette dernière résiste quelque temps à l'action du réactif désoxydant, tandis qu'elle disparaît instantanément quand la coloration

(¹) Il suffit d'épuiser par l'eau 4 grammes de cochenille ammoniacale pour obtenir un litre d'une liqueur d'une intensité de coloration sensiblement égale à celle du vin; un volume de cette liqueur ajouté à 10 à 15 volumes de vin fournit un mélange très-propre à la recherche de la cochenille dans le vin. Traité par le borax, comparativement avec du vin normal, ce mélange prend une couleur violacée tout à fait caractéristique de la présence de la cochenille, tandis que le vin naturel prend la nuance vert bleuâtre que lui communiquent les alcalis faibles.

est due à la fuchsine. On peut d'ailleurs, en faisant bouillir la liqueur rosée sur un fragment de laine mordancée à l'acétate d'alumine, teindre cette dernière et reconnaître sur l'étoffe les caractères de la teinture par la cochenille.

346. — Recherche du campêche. — L'aluminate de soude permet de constater nettement la présence du campêche dans le vin quand ce dernier en renferme une certaine proportion. Lorsque l'on verse le réactif, qui n'altère point sensiblement la teinte du vin naturel, dans un vin contenant un huitième, ou plus de son volume de solution d'extrait de campêche, le mélange prend une coloration bleu-violet très-sensible et dont la netteté est plus grande encore si l'on a étendu le vin suspect de son volume d'eau. Il est toujours très-utile de faire l'essai comparatif avec du vin pur de même nuance que le vin incriminé.

347. — Recherche des matières colorantes végétales analogues à celles du vin. — Pasteur, Ballard et Wurtz font précéder les résultats de leurs recherches des réflexions suivantes, qu'il me paraît utile de reproduire textuellement :

« Nous avons déjà vu que ce n'est que par une association convenable que les matières colorantes dont nous avons parlé jusqu'ici peuvent reproduire la teinte du vin. Il n'en est pas de même des matières colorantes qui nous restent à examiner. Celles-ci donnent, sans mélange et directement, la couleur du vin; on s'est depuis longtemps adressé à elles pour la coloration artificielle de ce liquide.

« Ces couleurs ne sont pas seulement semblables à celle du vin par leur nuance; il est probable qu'elles lui ressemblent beaucoup aussi par leur nature et que, sans être identiques, ce sont du moins des espèces chimiques très-voisines. Elles présentent donc beaucoup de propriétés communes et que partage la matière colorante du vin.

« Ainsi ces matières colorantes verdissent par les solu-

tions alcalines ; elles sont, comme celles du vin, précipitables par la baryte. Le précipité, vert bleuâtre avec le vin, est, avec la rose trémière et le sureau, d'un beau vert, un peu terne avec l'hièble et le myrtille. Les liqueurs filtrées qui surnagent les précipités sont jaunes ou légèrement verdâtres. En saturant, par l'acide acétique, l'alcali qu'elles contiennent en excès, elles se colorent parfois d'une teinte rose, mais extrêmement faible et qui n'est peut-être due qu'à la dissolution d'une trace du dépôt vert qui a passé au travers du filtre. Ces matières colorantes se décolorent toutes par l'hydrosulfite de soude, mais avec des différences dans la durée du temps nécessaire à la production du phénomène. Celle de la rose trémière est la plus altérable ; la décoloration est à la fois instantanée et complète, tandis que celle du sureau et de l'hièble, et plus encore celle du vin, marchent graduellement et laissent souvent au liquide une teinte légèrement rougeâtre.

« Les richesses tinctoriales des matières premières que l'on emploie pour la coloration sont différentes. En prenant pour unité la faculté tinctoriale de la mauve, celle du sureau n'est que de 0,27, celle du myrtille 0,17 et celle de l'hièble 0,15, pour les substances dans l'état où on les trouve dans le commerce.

« Les prix de ces matières premières sont aussi inégaux ; mais, en combinant ces prix avec les nombres qui représentent leur faculté tinctoriale, on trouve que, le prix de l'unité de pouvoir colorant de la mauve noire étant 1, celui du sureau est 1,6, celui du myrtille 2,2. La couleur du myrtille et de l'hièble coûtant ainsi deux fois plus que celle de la mauve, il est peu probable qu'on emploie, si ce n'est dans des cas tout particuliers, ces deux matières colorantes pour la falsification des vins : c'est le sureau, et plus généralement la mauve noire, que l'on utilise.

« Malgré la similitude des propriétés de ces matières colorantes, nous sommes cependant parvenus à trouver quelques réactions spéciales qui permettent de les distinguer entre elles et de les reconnaître quand elles existent dans le vin. »

348. — **Recherche de la rose trémière** [Syn.: Passe-rose, rose trémière, mauve noire (*Althæa rosea, varietas nigra*)]. — La matière colorante de la mauve éprouve de la part de l'alun, et surtout de l'alun ammoniacal, une altération qui la fait passer de la nuance du vin qu'elle possédait à une couleur violacée, qui devient plus intense par l'élévation de la température. Du vin coloré au huitième peut être facilement distingué du même vin pur (¹).

Il suffit pour cela d'opérer comparativement sur quelques centimètres cubes du vin normal et du vin devant à la mauve un huitième de sa couleur. On ajoute dans les deux tubes cinq ou six fois le volume de solution saturée d'alun ammoniacal. L'action commence à froid, mais elle devient plus manifeste quand on chauffe près de l'ébullition ; on voit alors le tube contenant le vin pur conserver la couleur rouge-brique du vin, tandis que celui qui renferme le vin altéré par la matière colorante étrangère prend une couleur violette qui suffit pour le distinguer nettement du premier. On pourrait même pousser l'appréciation au delà d'un huitième.

Les matières colorantes du sureau, de l'hièble et du myrtille se comportent de la même façon et donnent une teinte violacée dans le vin coloré par un huitième de ces

(¹) Cette proportion d'un huitième, c'est-à-dire un volume d'une solution du principe colorant, de même teinte que le vin, ajouté à 7 volumes d'un vin dont on veut rehausser la couleur, est, d'après les expériences de Pasteur, Balard et Wurtz, la limite inférieure d'une fraude profitable à celui qui la commet.

matières colorantes; l'absence de ces réactions par l'alun ammoniacal peut permettre de conclure à l'absence de ces quatre matières colorantes étrangères.

L'alumine, sous la forme d'aluminate de soude, permet aussi de distinguer entre elles les matières colorantes de la mauve, du sureau et de l'hièble et de les retrouver même quand elles n'interviennent que pour un huitième dans la couleur des vins.

Quand on verse dans 1 centimètre cube de ces infusions, également colorées en excès, huit à dix gouttes d'une dissolution très-étendue d'aluminate de soude, assez pour que la liqueur se fonce en couleur et paraisse se troubler, on obtient des résultats différents : la mauve noire donne lieu à un précipité bleuâtre, et la liqueur surnageante est incolore ; avec le sureau, il ne se forme pas de précipité et la liqueur, restée limpide, est colorée en vert, sali par un peu de rouge.

L'hièble et le myrtille se comportent de la même manière : le liquide, resté limpide, tient seulement un peu moins de rouge ; il est dès lors d'un vert plus douteux.

Ces différences d'action, qui peuvent servir tout au moins à distinguer la matière colorante de la mauve de celle du sureau, ne se présentent pas avec assez de netteté pour qu'on puisse reconnaître, par ce moyen, du vin additionné de un huitième de ces matières colorantes ; mais l'aluminate de soude, agissant d'une manière différente sur le vin pur et sur le vin contenant une de ces trois matières colorantes, peut constituer un caractère générique analogue à celui de l'action de l'alun.

Il faut, pour cela, opérer comparativement avec 1 centimètre cube de ces liquides, auquel on ajoute quatre gouttes d'aluminate de soude seulement. En étendant ensuite de 12 centimètres cubes d'eau distillée environ chacune de ces liqueurs, on constate que le vin pur a conservé sa teinte,

tandis que le vin qui renfermait une des trois matières colorantes étrangères prend une couleur violacée qui n'a pas la même intensité avec les trois couleurs, mais qui est toujours facile à distinguer de celle du vin.

349. — Recherche du sureau. — Pasteur, Balard et Wurtz ont trouvé dans le sulfate de fer un réactif propre à faire distinguer la matière colorante du sureau des autres matières colorantes végétales, par exemple de la mauve, et à les reconnaître dans les vins. Quand on place dans 1 ou 2 centimètres cubes d'infusion de mauve, un fragment, gros comme un pois, de protosulfate de fer, et qu'on opère d'une manière comparative avec l'infusion de sureau, on observe des phénomènes différents : les deux matières colorantes se foncent beaucoup dans leur couleur ; mais tandis que celle de la mauve devient d'un violet foncé, celle du sureau prend une teinte bleue très-sensible.

Si, dans cet état, on produit une suroxydation, par l'addition d'un égal nombre de gouttes de solution de brome, la teinte violette de la mauve s'exalte sans passer au bleu, tandis que celle du sureau passe au bleu foncé. La matière colorante du vin n'éprouve pas d'altération sensible dans sa nuance, quand on traite quelques centimètres cubes de ce liquide de la même manière. Le vin cependant se trouble et se fonce par l'addition du brome ; mais il n'y a pas de coloration bleue et la masse délayée dans l'eau, ce qui rend les comparaisons plus faciles, présente des différences tranchées.

On peut utiliser ces propriétés pour la recherche du sureau dans le vin. Si l'on opère par comparaison avec du vin naturel, la couleur bleuâtre qui se développe dans le vin additionné de sureau, surtout après addition de quelques gouttes de brome, contraste si nettement avec la couleur jaunâtre que prend le vin naturel, que l'on peut

ainsi facilement constater la présence certaine de la matière colorante étrangère.

350. — Recherche de l'hièble et du myrtille. — Ces deux matières colorantes, qui présentent entre elles une grande ressemblance, peuvent être distinguées de celle du sureau, par l'action des sels de fer.

Si on dissout à chaud dans 2 ou 3 centimètres cubes de vin coloré au huitième, un petit cristal de protosulfate de fer, les deux liqueurs prennent une couleur violacée; si l'on ajoute alors quelques gouttes de solution de brome pour produire la suroxydation, la liqueur étendue d'eau présente une nuance vert jaunâtre sale, et non la teinte bleue qui se manifeste avec le sureau.

En opérant avec du vin pur et du vin coloré par l'hièble, on observe aussi une différence, légère sans doute, mais sensible. En étendant d'une égale quantité d'eau les deux liqueurs après la suroxydation, on observe que celle qui contient de l'hièble est plus riche en couleur et présente une teinte sensiblement plus verte.

Le fer, à l'état d'alun de fer nous permet aussi de distinguer ces matières colorantes entre elles et même de retrouver l'hièble dans les vins.

Si l'on dissout un petit cristal d'alun de fer dans les infusions de mauve, de sureau et d'hièble, on voit la mauve perdre la teinte violacée et passer au jaune sans qu'il y ait formation de précipité. Avec le sureau, il se forme un précipité et une coloration verte; avec l'hièble et le myrtille, il y a aussi un dépôt, mais la coloration est brune.

En opérant comparativement avec du vin pur et du vin contenant un huitième d'hièble, il se forme un précipité des deux côtés, les deux liqueurs présentent une teinte brun jaunâtre; mais cette dernière est sensiblement plus foncée quand on opère avec du vin contenant de l'hièble. Le myrtille se comporte de la même manière.

351. — Essais de teinture des étoffes par le vin.

— Nous venons d'indiquer les méthodes spéciales, empruntées à l'expertise de Pasteur, Balard et Wurtz, pour rechercher les principales matières colorantes végétales ajoutées à un vin. En terminant je rapporterai un procédé général qui permet de constater si un vin a été ou non additionné de substance colorante. Ce procédé consiste à teindre comparativement avec du vin pur d'une nuance analogue à celle du vin suspect, des fragments d'étoffe de laine chargés de différents mordants.

Si l'on maintient pendant une heure environ, à une température voisine de l'ébullition, un fragment de cette étoffe mordancée par l'acétate d'alumine ou par un mélange d'alun et de crème de tartre, elle se colore d'une nuance rouge plus ou moins intense, qui est celle du vin.

Cette couleur n'augmente pas sensiblement d'intensité quand on fait passer l'étoffe dans un autre bain de vin. Le premier traitement l'a, en quelque sorte, saturé de cette couleur.

Mais quand le vin est additionné d'une petite quantité de matière colorante étrangère, l'étoffe saturée de la couleur du vin ne l'est pas pour cela de cette dernière matière colorante étrangère. Si dès lors on fait passer la laine dans un second ou dans un troisième bain semblables, elle se charge, à chaque fois, d'une nouvelle dose de la matière colorante ajoutée, et, tandis qu'en opérant les réactions sur des vins purs et sur des vins incriminés, les rapports dans les proportions de matière colorante du vin et de matière colorante étrangère restant constants, donnent naissance à des phénomènes limités dans leur sensibilité, il arrive, au contraire, par ce procédé de teinture, que la matière colorante étrangère, s'accumulant sur le tissu, se trouve sur celui-ci en quantité proportionnellement plus grande que dans la liqueur même.

Cette accumulation, on le conçoit, peut dès lors donner lieu à des changements plus faciles à apprécier.

La matière colorante ainsi accumulée peut même, dans certains cas, être détachée du tissu, de manière à ce qu'on puisse constater sa nature propre : ainsi, par exemple, en mettant dans de l'eau ammoniacale une étoffe par laquelle a été fixé de l'indigo, on voit l'étoffe passer au vert, colorer la liqueur en bleu, décolorable par les agents oxydants et désoxydants. L'étoffe imprégnée de la matière colorante du vin pur verdit aussi par l'ammoniaque, mais la liqueur ne se colore pas comme quand il y a de l'indigo.

Au lieu de ces teintures successives, on peut d'ailleurs, ce qui revient à peu près au même, opérer en une fois, mais en faisant alors intervenir du premier coup le volume de vin incriminé qu'on eût, dans la première méthode, employé d'une manière successive.

En variant les mordants, on peut, dans ces expériences, obtenir des résultats analogues, mais avec des colorations différentes. Dans la recherche de l'indigo, de la fuchsine, de la cochenille, il convient d'employer le mordant d'alumine : pour la mauve, le sureau, le mordant à l'oxymuriate d'étain est préférable.

La sensibilité de la réaction, quand on recherche l'indigo, la fuchsine et la cochenille, est considérable. Dans la recherche des matières colorantes analogues à celles du vin, la sensibilité est moindre.

Il n'est pas possible d'indiquer d'une manière absolue les couleurs obtenues dans ces différentes circonstances ; elles varient, en effet, d'une expérience à l'autre, non-seulement avec la couleur propre des vins purs et avec la nature du mordant, mais aussi avec les proportions de celui-ci.

Il en est surtout ainsi pour le mordant d'étain, selon la forme sous laquelle l'acide stannique a été déposé sur le

tissu, soit par ébullition avec l'oxymuriate d'étain additionné de crème de tartre ; soit, en passant la laine dans un bain de stannate et la traitant ensuite par l'eau acidulée d'acide sulfurique. Dans ce mode d'expérimentation, on ne peut dès lors rien conclure que par la comparaison des résultats obtenus, en se plaçant dans les mêmes circonstances.

352. — Recherche des autres principes immédiats du vin. — Nous avons appris dans les paragraphes précédents à doser, dans un vin, l'alcool, l'extrait, l'acidité totale, les cendres, et à y rechercher les différentes matières colorantes les plus fréquemment employées dans les falsifications de ce liquide. Dans la plupart des cas, le chimiste, consulté sur la pureté d'un vin, pourra se borner à l'examen du vin aux divers points de vue précédemment exposés.

Le vin est, on le sait, un mélange extrêmement complexe, sur la nature duquel les admirables recherches de Pasteur ont jeté un grand jour. Je restreindrai à la détermination de quelques substances ce qui me reste à dire, renvoyant pour l'étude complète du vin aux mémoires spéciaux sur ce liquide.

Les matières protéiques, la gomme, le sucre, l'acide acétique, se dosent comme il a été dit à l'*Analyse de la bière*. La glycérine, les acides succinique, tartrique et malique, le tartrate et le tannin peuvent être isolés et dosés par les méthodes que je vais décrire.

353. — Dosage de la glycérine. — Pour isoler cette substance ($C^3H^5O^3$), découverte par Pasteur dans le vin, on opère comme suit : On sature par la chaux 500 centimètres cubes de vin ; on filtre et l'on traite le précipité par un mélange de 100 volumes d'alcool à 90° et 150 volumes d'éther pur. Le précipité volumineux qui se forme est séparé par décantation et le liquide surnageant éva-

poré au bain-marie, à basse température. Le résidu huileux ainsi obtenu est de la glycérine mélangée aux acides libres du vin, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traité par le chlorure d'or, il donne un précipité pourpre foncé, réaction caractéristique de la glycérine. Pour purifier le mélange on le reprend par le mélange d'alcool et d'éther, on sature exactement par la chaux et l'on traite à nouveau par le mélange alcoolique. La glycérine provenant de ce traitement est pure, à part un peu de matière colorante, si l'on opère sur des vins rouges. La quantité de glycérine varie, d'après Pasteur, de 4 à 8 grammes par litre dans les vins, ceux des grands crus étant les plus riches en cette substance.

354. — Recherche et dosage de l'acide tartrique et des tartrates. (*Procédé de Berthelot.*) — A l'aide d'une pipette on mesure exactement 10 centimètres cubes de vin auxquels on ajoute 75 centimètres cubes d'un mélange, à parties égales, d'éther et d'alcool absolus. On agite fortement ce mélange dans un flacon bouchant hermétiquement. On abandonne au repos pendant 24 heures : le dépôt qui se forme, au bout de ce temps, renferme le bitartrate de potasse et les tartrates des autres bases. Les acides libres sont demeurés en dissolution. On décante avec précaution sur un filtre, on lave le flacon et le filtre avec 15 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'éther et, à l'aide d'eau de chaux titrée, on détermine le taux d'acide existant dans le dépôt solide préalablement redissous dans l'eau. La quantité trouvée est notée exactement.

On prend ensuite 10 centimètres cubes du même vin qu'on sature par une solution de potasse caustique; on ajoute 40 centimètres cubes de vin et l'on procède sur 10 centimètres cubes de ce mélange à la séparation des tartrates, en ajoutant 50 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'éther et en opérant comme il vient d'être

dit. Enfin on dose l'acide dans le dépôt de crème de tartre obtenu.

De deux choses l'une : ou le titrage de l'acide combiné aux bases donne, dans les deux expériences, le même résultat numérique : on en conclut alors que tout l'acide tartrique du vin essayé est à l'état de bitartrate dans le vin ; ou la quantité d'acide dosée dans le second cas est plus grande que la quantité trouvée dans le premier, ce qui indique la présence d'acide tartrique libre en quantité égale à la différence obtenue dans les deux dosages. Il y a une légère correction à faire dans toutes ces déterminations : il faut ajouter au poids de crème de tartre trouvé 0^{gr},002, poids correspondant à la solubilité de ce sel dans le mélange d'alcool et d'éther.

355. — Dosage de l'acide succinique. — $C^4H^3O^5$. $3HO$. — Découvert dans le vin par Pasteur, qui estime que la production de cet acide s'élève à 2 p. 100 environ du sucre transformé pendant la fermentation. On évapore à consistance sirupeuse un litre de vin, on agite le résidu avec de l'éther absolu et l'on filtre. Le liquide, abandonné à l'évaporation spontanée à l'abri des poussières de l'air, laisse déposer de petits cristaux d'acide succinique qu'on lave à l'éther et qu'on dissout dans l'eau. On détermine ensuite l'acidité de la dissolution avec une liqueur de soude, titrée par rapport à une quantité connue d'acide succinique pur. Pour vérifier la pureté des cristaux déposés dans la liqueur qui a servi au titrage, on y verse du chlorure de baryum. Il se forme, si l'on a affaire à de l'acide succinique, du succinate de baryte, soluble dans les acides acétique et azotique, insoluble dans l'ammoniaque, dans l'alcool et peu soluble dans l'eau.

356. — Dosage de l'acide malique. — Découvert dans le vin par Pasteur. — On réduit un demi-litre de vin à 50 centimètres cubes environ. Au résidu on ajoute

son volume d'alcool à 90°; on abandonne au repos. Les tartrates, l'acide tartrique et une partie notable des sels calcaires du vin se déposent. Après décantation, on sursature le liquide par l'eau de chaux, qui précipite l'acide à l'état de malate de chaux, mélangé à un excès de réactif. On dissout le précipité dans l'acide azotique étendu de dix fois son poids d'eau; on fait cristalliser : les cristaux obtenus sont du bimalate de chaux $\text{CaO.HO.C}^{\text{H}}\text{O}^{\text{e}}, 8\text{HO}$, dont le poids, multiplié par le facteur 0,6044, fait connaître celui de l'acide malique. — On peut aussi recourir au procédé indiqué §§. 243 et suiv.

357. — Recherche et dosage de l'acide tannique. — Ce dosage n'est qu'approximatif. Dans le vin à analyser, on verse une solution très-étendue d'acétate de fer, ou, en présence d'acétate de potasse, une solution étendue de perchlorure de fer, jusqu'à ce que la teinte due au réactif n'augmente plus. La liqueur ferrique a été préalablement titrée par rapport à une solution d'un poids connu d'acide tannique pur dans l'eau; on opère par comparaison.

Le tannin agit comme le sucre de raisin sur la liqueur cupro-potassique. 3^{sr},7 de tannin réduisent autant de cuivre que 5^{sr},0 de sucre de glucose. On a recommandé de décolorer le vin par le noir animal, qui retient tout le tannin d'une solution étendue, et de déterminer, comparativement, les quantités de cuivre réduit par le même volume de vin avant et après décoloration par le noir. Cette méthode ne fournit pas de résultats exacts, à raison des substances autres que le tannin qui agissent sur la liqueur cupro-potassique et sont retenus comme le tannin par le noir animal. Le dosage de l'acide tannique ne présente d'ailleurs qu'un intérêt très-secondaire.

358. — Recherche de l'acide tartrique ajouté au vin. — L'addition d'acide tartrique à des vins frelatés

est assez rare. On peut la découvrir de la manière suivante : Dans 10 centimètres cubes du vin suspect, on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de potassium à la température ordinaire (15°). On agite vivement le mélange pendant 8 à 10 minutes à l'aide d'une baguette de verre. Il se produit alors un précipité blanc cristallin de bitartrate de potasse ; on décante. Dans la plus petite quantité d'eau possible, on redissout, à chaud, le précipité formé et l'on ajoute de l'eau de chaux. Il se produit du tartrate de chaux soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. En opérant par le même procédé sur un vin naturel contenant de l'acide tartrique libre, *non ajouté*, la réaction ne se produit qu'au bout de plusieurs heures. On peut ainsi déceler l'addition de $\frac{1}{600}$ d'acide tartrique dans le vin. (Lassaigne.)

359. — Recherche des acides minéraux libres.

— La présence des acides sulfurique, nitrique ou chlorhydrique se constate d'après la méthode suivante, due à Mohr : Dans une dissolution très-étendue d'acétate acide de fer, bien exempt d'acétate alcalin (*liquor ferracetici*), additionnée de quelques gouttes de sulfocyanure, on verse goutte à goutte le vin suspect. S'il renferme un acide minéral, il s'y produit instantanément une coloration rouge foncé, tandis que les acides végétaux tartrique, citrique, acétique, sont sans action sur le sulfocyanure.

360. — Recherche de l'alun. — L'addition d'alun relève la couleur du vin ; aussi la falsification à l'aide de ce sel est-elle assez fréquente. Pour la déceler, on sature 50 à 60 centimètres cubes de vin suspect par l'acétate de plomb ; on filtre. Dans la liqueur claire, on chasse l'excès de plomb par un courant prolongé de gaz sulfhydrique, on filtre et l'on verse de l'ammoniaque dans la liqueur. S'il y a de l'alun, il se forme un précipité plus ou moins volumineux d'alumine. Les traces d'alumine que les vins

peuvent contenir, à l'état de tartrate, ne sauraient induire en erreur; pour peu que le précipité soit de quelque importance, on peut conclure à l'addition frauduleuse d'alun.

361. — **Recherche du sulfate de fer.** — On constate l'addition de ce sel en saturant le vin par le chlorure de baryum, filtrant et recherchant le fer dans la liqueur claire, à l'aide du sulfocyanure ou du cyanoferrure de potassium.

III. — ANALYSE DES MOUTS DE VIN ET DE BIÈRE.

MÉLASSES. — VINASSES.

362. — **Remarque générale.** — On trouvera dans les pages précédentes tous les renseignements nécessaires pour l'analyse des autres produits fermentés provenant de l'industrie viticole, des brasseries et des distilleries. — Les méthodes données pour le dosage de l'alcool, du sucre, de l'acide acétique, des matières azotées, gommeuses et des cendres s'appliquent également à l'examen des mouts, des vinasses de distillerie, etc. Je ne pourrais donc, sans entrer dans des répétitions inutiles, décrire isolément l'analyse de ces divers liquides, d'ailleurs peu importants et je laisserai à l'intelligence de mes lecteurs le soin d'imaginer les modifications à apporter aux procédés décrits plus haut, en vue de ces analyses spéciales.

IV. — ESSAI DES VINAIGRES. — FALSIFICATION.

363. — **Dosage de l'acide acétique.** — On peut doser l'acide acétique dans les vinaigres par l'une des méthodes précédemment décrites, mais, en général, le procédé imaginé par Reveil et Salleron suffit pour toutes

les indications qu'on demande à un laboratoire agricole. Il est, de plus, le seul employé par l'octroi de Paris et dans un certain nombre de grandes villes, et c'est presque toujours à ses indications que se rapportent les marchés conclus dans le commerce de la vinaigrerie.

364. — Description de l'acétimètre. — L'acétimètre se compose des objets suivants :

1° Un tube de verre fermé à un bout (fig. 41), et portant

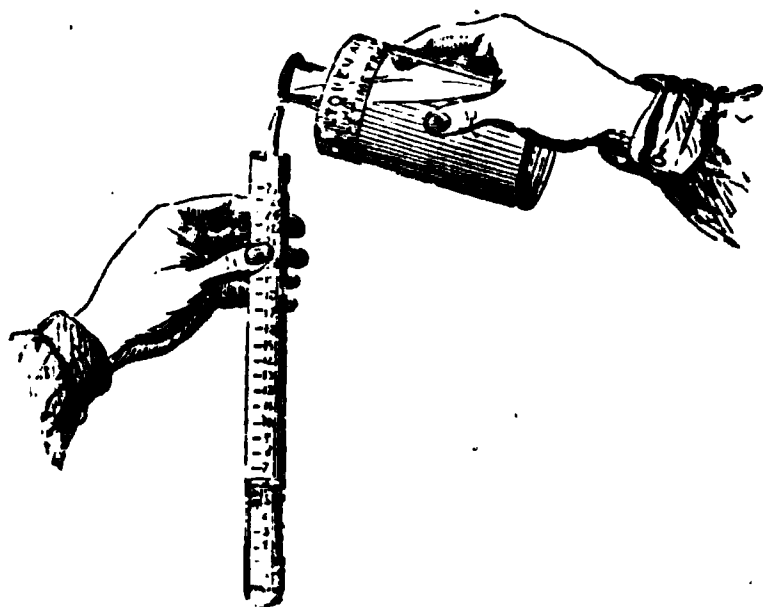


Fig. 41.

à sa partie inférieure un premier trait marqué 0. Audessous de ce premier trait est gravé le mot vinaigre, afin d'indiquer la quantité de vinaigre qu'il faut employer. Audessus du 0 sont gravées des divisions 1, 2, 3, etc.,

qui font connaître la richesse en acide du vinaigre, comme nous l'indiquerons tout à l'heure ;

2° Une petite éponge fixée à l'extrémité d'une baleine pour essuyer les parois intérieures du tube après chaque expérience ;

3° Une pipette (fig. 42) portant un seul trait marqué 4 cc, destinée à mesurer avec précision et facilité la quantité de vinaigre nécessaire à chaque essai ;

4° Un flacon de liqueur dite acétimétrique titrée, au moyen de laquelle on dose la richesse en acide du vinaigre.

365. — Usage de l'instrument. — On plonge la pipette dans le vase qui contient le vinaigre ; on aspire, et on pose le doigt sur l'extrémité supérieure du tube. La pipette contient-elle trop de vinaigre, il faut en laisser

écouler jusqu'à ce que le niveau se soit abaissé jusqu'au trait marqué 4 cc. Pour laisser descendre le liquide lentement et de la quantité nécessaire, on soulève légèrement le doigt appuyé sur le bout de la pipette, afin d'y laisser rentrer l'air petit à petit. Quand le liquide affleure exactement le trait, on arrête l'écoulement en appuyant le doigt plus fortement. On introduit alors la pipette dans l'acétimètre, et on y laisse tomber le vinaigre qu'elle contient. Il faut avoir le soin de ne laisser écouler que la quantité de liquide qui tombe naturellement de la pipette ; il reste toujours dans le bec de cette dernière une goutte de vinaigre qui ne doit pas être comptée.

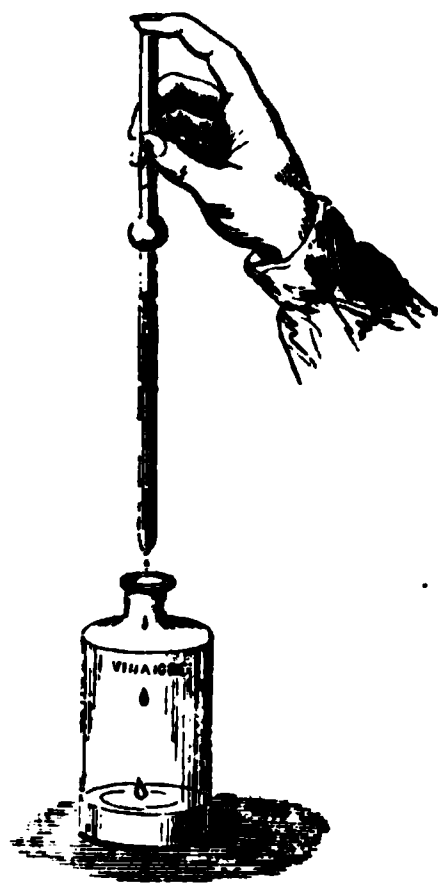


Fig. 42.

Quand on a opéré avec ces précautions, le niveau s'élève à l'acétimètre exactement au trait 0. On verse alors par-dessus le vinaigre de la liqueur acétimétrique. Le mélange se colore immédiatement en rouge. En en versant encore, cette couleur rouge devient de plus en plus foncée. On agite le mélange, en fermant le tube avec le doigt et en le retournant, sens dessus dessous, à plusieurs reprises. (Il faut avoir soin de ne pas laisser tomber de liquide pendant l'agitation, sans quoi il faudrait recommencer l'expérience.) Après de nouvelles additions de liqueur, il arrive un moment où quelques gouttes de plus amènent la teinte rouge vineux (rose violacé, eau rougie), signe auquel on reconnaît la neutralisation complète de l'acide contenu dans le vinaigre. Si, après avoir obtenu la couleur rouge vineux, on versait encore de la liqueur, la teinte du mélange pas-

serait au violet, bleu violacé, couleur qu'il ne faut jamais atteindre. Après la saturation, on lit quelle est la division qui se trouve au niveau du liquide : c'est la richesse acide du vinaigre, c'est-à-dire la quantité d'acide acétique pur qu'il renferme, exprimée en centièmes de son volume. Ainsi, 8 degrés veulent dire qu'un hectolitre de vinaigre contient 8 litres d'acide acétique pur.

Par acide acétique pur, nous comprenons l'acide acétique cristallisable monohydraté ($C^4H^3O^3,HO$), c'est-à-dire le plus concentré que l'on puisse obtenir.

L'acétimètre ne porte habituellement que 25 degrés. Il ne peut donc servir à l'essai d'un vinaigre contenant plus de 25 p. 100 d'acide, si l'on n'a le soin d'étendre celui-ci d'une proportion connue d'eau. Ainsi, quand on veut essayer un liquide dont l'acidité est supposée supérieure à 25°, il faut le couper avec une, deux ou trois parties d'eau ; en multipliant par 2, par 3 ou par 4 le degré indiqué par l'instrument, on obtient la richesse acide du liquide.

366. — Composition et titrage de la liqueur acétimétrique. — La liqueur d'épreuve est formée par une dissolution de borate de soude (borax) dans l'eau, et colorée en bleu avec du tournesol. Les proportions de borate de soude et d'eau sont telles que 20 centimètres cubes de la liqueur neutralisent exactement 4 centimètres cubes de la liqueur alcalimétrique de Gay-Lussac.

La liqueur alcalimétrique de Gay-Lussac est composée de 100 grammes d'acide sulfurique concentré (densité, 1,8427), étendus avec de l'eau distillée, de manière qu'ils occupent le volume de 1 litre.

Pour composer la liqueur acétimétrique, on fait dissoudre 45 grammes de borax dans un litre d'eau, et on y ajoute quelques pains de tournesol afin de donner à la liqueur une teinte bleue très-prononcée ; pour hâter la dissolution du borax, on peut employer de l'eau chaude.

Cette dissolution de borax ne serait pas assez alcaline, il faut y ajouter une petite quantité de soude caustique. Cette addition de soude est déterminée de la manière suivante : On mesure avec la pipette 4 centimètres cubes de la liqueur de Gay-Lussac ; on les laisse tomber dans l'acétimètre ; on verse par-dessus de la liqueur acétimétrique, comme s'il s'agissait d'un essai de vinaigre. Il faut que la neutralisation soit complète, c'est-à-dire que la teinte rouge vineux ait paru quand le niveau du liquide s'élève dans le tube en face du trait gravé entre le 12° et le 13° degré (ce trait est chiffré 20 centimètres cubes). Si la neutralisation n'est opérée qu'après une addition de liqueur plus considérable, la dissolution n'est pas assez alcaline ; il faut y ajouter de la soude. Si, au contraire, la neutralisation est complète avant que le niveau ait atteint le volume de 20 centimètres cubes, la dissolution est trop concentrée ; il faut l'étendre d'eau. On ne s'arrêtera que quand la neutralisation se sera manifestée, le niveau dans le tube affleurant le trait 20 centimètres cubes.

367. — **Falsifications des vinaigres.** — L'acétimètre ne peut servir qu'à déterminer la quantité d'acide acétique réel contenue dans un vinaigre, et, comme il arrive souvent que ce liquide est falsifié par d'autres acides, il est important de constater la présence des acides étrangers, ou de toute autre substance que l'on pourrait y avoir ajoutée. Un petit nombre d'expériences suffisent pour faire cette constatation.

1° Un bon vinaigre d'Orléans, évaporé à siccité, laisse un résidu moyen de 20 p. 1000 ; il suffit donc de peser 100 grammes de vinaigre, de les faire évaporer à siccité dans une capsule et de peser le résidu : si on trouve plus de 2 grammes, on peut présumer que l'on opère sur un vinaigre de cidre ou que le vinaigre essayé a été additionné de sels, tels que le tartre, le chlorure de sodium,

le sulfate de soude, etc. Dans le cas, au contraire, où le résidu serait moindre que 2 grammes, on conclurait que le vinaigre a été étendu d'eau, et acidifié par le vinaigre de bois.

2° Si le vinaigre renferme de l'acide sulfurique libre, on en constate la présence au moyen du chlorure de baryum, qui trouble à peine le vinaigre pur, et forme un précipité abondant s'il y a addition d'acide sulfurique. Toutefois, ceci ne s'applique ni aux vinaigres fabriqués avec les vins plâtrés, ni aux vinaigres factices faits avec de l'eau de puits (eau séléniteuse).

Quant aux vinaigres autres que celui de vin, c'est-à-dire ceux que l'on prépare par l'acétification de l'alcool, ou en étendant d'eau l'acide acétique, et dont la vente est permise à la condition que l'origine en soit indiquée, on y reconnaît l'addition d'acide sulfurique en faisant bouillir le vinaigre à essayer avec une petite quantité d'amidon; après un quart d'heure d'ébullition, l'acide doit bleuir, lorsqu'on y ajoute une goutte de teinture d'iode, si le vinaigre est pur, tandis que cette coloration n'a pas lieu si le vinaigre renferme de l'acide sulfurique libre.

3° Le vinaigre pur ne précipite pas la solution d'azotate d'argent, tandis qu'on obtient un abondant précipité s'il a été additionné d'acide chlorhydrique.

4° L'acide tartrique libre se reconnaît dans les vinaigres à l'aide d'une solution saturée de chlorure de baryum, qui produit un précipité avec l'acide tartrique libre.

V. — EXAMEN DES HUILES VÉGÉTALES.

368. — **Préparation du réactif de Roth.** — Dans un ballon, muni d'un tube de dégagement et d'un tube de sûreté, on introduit, au moyen d'un fil, de gros morceaux de fer du poids de 200 à 300 grammes, puis de l'eau, jus-

qu'à ce que le tube de sûreté soit recouvert à la hauteur de 5 millimètres environ. On verse ensuite par le tube de sûreté une petite quantité d'acide nitrique concentré ; il est décomposé par le fer avec dégagement de gaz hyponitrique, qui est conduit par le tube recourbé dans un flacon contenant de l'acide sulfurique à 46° B°. On ajoute de nouveau de l'acide nitrique, si le dégagement de gaz cesse. Si l'effervescence devient trop grande, on ajoute un peu d'eau. Pour que l'opération se fasse avec la lenteur convenable, il est indispensable de réagir sur de gros morceaux de fer. Si le fer est dans un état plus divisé, la réaction est brusque et tumultueuse.

On continue ainsi le dégagement du gaz hyponitrique jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit saturé, ce qui exige environ 6 à 8 jours.

L'acide sulfurique, qui était d'abord incolore, est maintenant d'un beau bleu verdâtre. Nous l'appellerons acide azoto-sulfurique. C'est le réactif pour les essais des huiles⁽¹⁾.

369.—**Manière d'opérer.**— J. Roth prescrit de prendre environ 9 grammes d'huile avec 7 grammes d'acide azoto-sulfurique, de battre le mélange pendant environ une minute avec une baguette de verre, et puis d'abandonner le mélange complètement à lui-même sans y toucher.

370. — **Principe de la méthode.**— Dans un premier mémoire sur l'oléométrie, couronné par la Société industrielle de Mulhouse, Roth a exposé les phénomènes de coloration qu'éprouvent les huiles par l'action de l'acide azoto-sulfurique. Depuis il a fait de nouvelles recherches,

(1) On a proposé de nombreuses méthodes pour découvrir les falsifications dont les huiles végétales sont si fréquemment l'objet. Je me bornerai à indiquer les procédés imaginés par J. Roth, procédés dont la sensibilité et la netteté m'ont paru bien supérieures à celles des méthodes employées jusqu'ici à la recherche de ces falsifications.

qui lui permettent d'ajouter à ces réactions, déjà bien tranchées, celles non moins caractéristiques de la solidification, soit partielle, soit totale de l'oléine des huiles non siccatives; de sorte qu'il arrive à ce résultat important de pouvoir classer les huiles non siccatives suivant leur degré d'oxydabilité, car selon qu'elles s'oxydent plus ou moins vite, elles prennent des consistances différentes.

Ainsi, par exemple, l'huile d'olive, qui est celle de toutes les huiles grasses non siccatives qui s'oxyde le moins vite, se solidifie le plus vite. Mais comme les huiles d'olive, suivant leur mode de préparation, sont plus ou moins pures, elles se solidifient aussi plus ou moins rapidement.

L'huile d'olive comestible se solidifie au bout de vingt à trente minutes en hiver, trois quarts d'heure ou une heure en été; l'huile lampante au contraire ne se solidifie qu'au bout de plusieurs heures.

La masse solide obtenue par l'huile comestible est blanche, celle de l'huile lampante est d'un jaune verdâtre. Le mélange du réactif et de l'huile se fait dans un verre à expérience conique. Après avoir opéré le mélange en battant les liquides avec énergie pendant une minute environ, avec une baguette de verre, on abandonne le liquide à lui-même en y laissant la baguette, et sans y toucher, jusqu'à solidification. Dans les deux cas le tout se solidifie en se contractant, et forme un cône solide qui n'adhère plus au verre à expérience, mais dans lequel la baguette de verre est si fortement fixée, qu'on peut, avec elle, enlever facilement la masse en un seul morceau.

Or, la masse obtenue avec l'huile d'olive lampante est beaucoup moins dure que celle de l'huile d'olive comestible; ce qu'on reconnaît en frappant avec ces masses sur le bord du verre à expérience. L'huile d'olive comestible est assez dure pour faire résonner le verre, tandis que l'huile d'olive lampante ne produit pas cet effet.

Les huiles d'arachide et de sésame, relativement plus oxydables que l'huile d'olive, se solidifient moins vite qu'elle.

L'huile d'arachide reste liquide en été, et ne prend une consistance un peu plus ferme que le saindoux qu'au bout de 12 jours. En hiver, selon que la température est plus ou moins basse, elle se concrète quelquefois, une demi-heure ou une heure après l'huile d'olive, en une masse toujours moins dure que celle de l'huile d'olive. Elle est d'une couleur jaunâtre, et finit peu à peu par brunir. L'huile d'olive solidifiée reste blanche.

L'huile de sésame ne durcit jamais; à la longue seulement elle prend une consistance molle; elle se colore d'abord en rouge de sang, puis passe peu à peu au rouge clair, et se maintient dans cet état.

L'huile de colza se solidifie moins vite que les huiles précédentes; en été, elle ne se solidifie jamais; une partie occupant le fond du verre prend une consistance molle au bout d'un temps fort long; elle est de couleur rouge foncé et ressemble à un précipité de margarine.

Les mélanges d'huiles sont donc faciles à reconnaître. En effet, une addition d'huile d'arachide à l'huile d'olive retarde la solidification de cette dernière, et si la proportion d'huile d'arachide est considérable, 10 p. 100 par exemple, elle ne se solidifie jamais; elle prend seulement une consistance molle. Avec l'huile de sésame et l'huile de coton, la solidification est plus lente encore. L'huile reste toujours liquide à la partie supérieure; les couches inférieures forment un dépôt ressemblant à la margarine, fortement coloré en rouge-brun foncé. La partie molle occupant le fond du verre à expérience représente seulement le quart de la masse totale.

Une addition faible d'huile d'arachide, 3 p. 100 par exemple, ne se reconnaît qu'au bout de quelque temps; la masse solidifiée, d'abord blanche, jaunit peu à peu, et

finir par brunir complètement au bout de deux semaines. L'huile d'olive pure solidifiée reste blanche et ne contracte de coloration légère qu'au bout de quelques mois.

Une proportion d'arachide plus forte, 5 à 10 p. 100, est très-facile à reconnaître, parce que le mélange ne se solidifie plus comme l'huile d'olive à l'état pur; il ne se prend en consistance molle qu'au bout de quelques jours, et les phénomènes de coloration se manifestent rapidement. Si je donne ces détails, c'est que de toutes les falsifications de l'huile d'olive par les huiles grasses, c'est l'addition d'huile d'arachide qui est la plus difficile à reconnaître. Avec les réactifs ordinaires, on ne peut pas la déceler.

Remarquons qu'il ne s'agit pas de découvrir des quantités très-minimes de l'huile mélangée; je traite ici la question au point de vue commercial, et il résulte des recherches de Roth, qu'en règle générale, on falsifie les huiles en ajoutant un quart ou un tiers d'une huile d'une espèce différente. Or si, par son réactif, on peut reconnaître $\frac{1}{20}$ et même souvent $\frac{1}{33}$, le procédé d'essai est tout à fait suffisant, car au-dessous de $\frac{1}{20}$ la fraude ne présente plus aucun intérêt. En effet, en admettant qu'on ajoute 10 p. 100 d'huile d'arachide, au prix de 100 fr. les 100 kilogr., à de l'huile d'olive lampante à 120 fr. les 100 kilogr., le bénéfice ne serait pas même de 1 fr. par 100 kilogr.

On peut donc dire qu'on prend pour frauder, ordinairement, soit : deux fûts d'huile d'olive et un fût d'huile d'arachide; soit : trois fûts d'huile d'olive et un fût d'arachide; ou bien on mélange, par parties égales, quand on ne vend pas de l'huile d'arachide pour de l'huile d'olive pure.

371. — Applications de la méthode. — a) HUILES PURES. — Temp. : 5°. — 1) Huile d'olive comestible. — Solidifiée au bout de dix minutes, peut être enlevée du verre, à l'aide d'une baguette, au bout d'une heure. Masse dure, blanc verdâtre d'abord, complètement blanche le lendemain.

2) *Huile d'olive lampante*. — Solidifiée au bout de quinze minutes, la masse ne peut être enlevée du verre avec la baguette qu'au bout d'une heure et quinze minutes ; masse jaunâtre beaucoup moins dure que pour l'huile comestible.

3) *Huile d'arachide lampante*. 4) *Acide oléique (oléine)*. — Sont solidifiées au bout d'une heure et quinze minutes ; masses qui peuvent encore être enlevées du verre à expérience, mais seulement au bout de deux heures ; leur consistance est moins solide que celle des huiles 1 et 2, mais beaucoup plus solide que celle des huiles suivantes.

5) *Huile de colza*. — Reste demi-solide.

6) *Huile de coton*. — Consistance de saindoux ; commence à se solidifier au bout d'une heure et quart.

7) *Huile de sésame*. — Consistance de miel.

Les huiles 5, 6 et 7 ne peuvent pas être enlevées du verre à expérience ; le lendemain et jours suivants sa consistance reste la même.

Température : 24°. — 8) *Huile d'olive*. — Est solidifiée complètement au bout de sept heures, et acquiert sa dureté habituelle le lendemain.

b) MÉLANGES AU DIXIÈME, soit 10 p. 100. — *Température : 5°*. — Ils sont encore liquides au bout d'une heure, et ne s'épaississent qu'au bout de cinq quarts d'heure.

9) *Olive lampante*, 9 parties ; *arachide*, 1 partie. — De vient plus solide que le mélange suivant.

10) *Olive lampante*, 9 parties ; *coton*, 1 partie. — Consistance demi-solide, mais plus ferme que le mélange suivant. La masse ne peut plus être enlevée du verre.

11) *Olive lampante*, 9 parties ; *sésame*, 1 partie. — Au bout de cinq quarts d'heure, la masse s'épaissit et prend la consistance du miel ; elle ne peut être enlevée du verre. Le lendemain, ces huiles gardent leur consistance.

c) MÉLANGES AU VINGTIÈME ou 5 p. 100. — *Temp. : 8°*.

12) *Olive lampante*, 95 parties ; *arachide*, 5 parties. —

Masse solide jaune; peut être enlevée du verre, mais moins solide que l'olive lampante pure.

13) *Olive lampante*, 95 parties; *coton*, 5 parties. — Masse d'une consistance de saindoux, jaune curcuma; ne peut pas s'enlever du verre, mais plus solide que le mélange suivant.

14) *Olive lampante*, 95 parties; *sésame*, 5 parties. — Masse molle, d'un jaune curcuma clair.

Ces exemples, que nous pourrions multiplier, montrent qu'on peut classer les huiles suivant qu'elles se solidifient plus ou moins vite, ce qui dépend de leur oxydabilité.

Les mélanges suivent le même ordre. On constate qu'ils ne commencent à s'épaissir qu'au bout de cinq quarts d'heure. Le mélange qui donne la masse la plus solide est celui d'huile d'olive et d'huile d'arachide, mais celle-ci ne peut être enlevée du verre à expérience qu'au bout de plusieurs heures, et elle est moins dure que celle de l'huile d'olive pure.

Ces expériences démontrent que les mélanges à 5 p. 100 peuvent encore être reconnus aussi facilement que ceux à 10 p. 100. Il est d'ailleurs évident que ces essais réclament l'attention et une certaine expérience de la part de celui qui les pratique. Ainsi, pour reconnaître de minimes proportions d'huile d'arachide, il suffit de faire une expérience comparative avec de l'huile d'olive pure et de l'huile d'olive mêlée avec de faibles proportions d'huile d'arachide. On mélange les huiles avec le réactif comme à l'ordinaire, mais comme les huiles se solidifient à peu près dans le même temps, il faut conserver les produits solidifiés; on remarque alors au bout de quelque temps que l'huile d'olive mélangée d'arachide brunit, tandis que l'huile pure reste blanche. Roth a conservé de pareils produits plusieurs mois, et il a observé que l'huile d'olive n'a pas sensiblement changé de couleur après dix-huit mois.

372. — Conclusions. — Le réactif de J. Roth permet donc de diviser les huiles en deux classes très-distinctes : en *huiles siccatives* et en *huiles non siccatives*, et de classer ces dernières suivant leur degré d'oxydabilité. Les mélanges suivent la même classification.

Ce procédé d'essai mérite la préférence sur les méthodes anciennes pour les motifs suivants :

1° Il est fondé non-seulement sur les phénomènes de coloration, mais encore sur les changements de consistance qu'éprouvent les huiles par l'action du réactif;

2° Il permet de déterminer d'une manière prompte et facile la nature de chaque espèce d'huile; de reconnaître avec certitude les huiles mélangées et la nature de ces mélanges;

3° Il permet de découvrir de minimes proportions d'huile ajoutées frauduleusement tout en opérant sur des proportions approximatives d'huile et de réactif;

4° Enfin il est d'une manipulation simple, et réussit entre les mains de personnes étrangères à la science.

Roth indique, en outre, qu'au moyen de ce procédé on peut reconnaître les huiles qui conviennent le mieux à la fabrication du rouge turc. Pour cet usage, les huiles doivent être tournantes, c'est-à-dire qu'elles doivent s'émulsionner facilement. On donne la préférence aux huiles qui possèdent cette propriété au plus haut degré. Or, il a reconnu que les huiles qui s'émulsionnent le mieux sont précisément celles qui renferment le plus de margarine et qui s'oxydent le moins vite. L'expérience confirme cette manière de voir, car de toutes les huiles, celle d'olive s'oxyde le moins vite et renferme beaucoup de margarine. C'est elle aussi qui, sous l'influence du réactif de Roth, se solidifie le plus rapidement; viennent ensuite les huiles d'arachide, de sésame, de coton, etc.

CHAPITRE V

ANALYSE DES PRODUITS ANIMAUX

Analyse du fumier de ferme. — Analyse des excréments solides des animaux. — Analyse de l'urine. — Examen et analyse de la laine. — Analyse du lait, de la crème, du beurre, du fromage. — Recherche de la falsification du lait et des produits de la laiterie.

I. — ANALYSE SOMMAIRE DU FUMIER DE FERME.

373. — Prise de l'échantillon. — Comme dans le cas de l'examen de toutes les matières peu homogènes, la prise de l'échantillon du fumier à soumettre à l'analyse est une opération préalable à la fois des plus importantes et des plus délicates. Il est utile de faire séparément l'analyse sur la partie du fumier soluble dans l'eau et sur le résidu insoluble. Voici comment on procède pour obtenir un échantillon moyen destiné à ces analyses. S'il s'agit d'un gros tas de fumier, à l'aide d'une fourche à longues dents, on fait transpercer de part en part toute la masse, puis l'on y pratique des tranchées verticales, parallèles dans le sens de la longueur du tas. Ensuite on prélève, sur le plus grand nombre possible de points, de petites masses de fumier qu'on réunit en un tas unique qu'on mélange intimement et qu'on tasse ensuite à la bêche. Dans ce tas, qui doit peser 100 kilogr. environ, on prélève un échantillon moyen de 3 à 4 kilogr. qu'on enferme dans un vase en grès bouchant hermétiquement. Ce vase est expédié au laboratoire.

Fig. 45.

Appareil pour l'insémination des matières végétales et animales à basse température.

374. — Dosage de l'eau. — Dans une vaste capsule de porcelaine, on pèse exactement 1 kilogr. de fumier frais. On le dessèche à l'étuve (à 70 ou 80°), puis on divise le résidu avec les ciseaux en ayant soin de ne rien perdre. On pèse dans la capsule et l'on note la perte de poids. On prend ensuite 50 grammes du mélange incomplètement desséché et l'on achève la dessiccation à 100°. Du poids du résidu entièrement sec de ces 50 grammes, on déduit le taux pour 100 de l'eau du fumier frais. On moule ensuite tout le résidu bien sec et l'on enferme la poudre obtenue dans un flacon à l'émeri. Cette poudre servira aux dosages suivants.

375. — Taux des cendres. — On incinérera 10 grammes de résidu, à basse température, dans un courant d'oxygène, en employant l'appareil représenté par la figure 43, et en observant les précautions décrites aux §§ 12 et 13.

376. — Dosage de l'acide carbonique. — Sur 2 grammes des cendres résultant de l'incinération, on dose l'acide carbonique par la méthode décrite § 50. Si l'on a calciné le fumier à l'air libre et non dans un courant d'oxygène, il y a lieu de déduire le charbon restant du poids des cendres brutes, pour connaître le taux réel des matières minérales du fumier et celui de l'acide carbonique.

377. — Dosage de l'azote organique. — Sur un gramme de poudre, on dose l'azote par la chaux sodée, avec toutes les précautions d'usage en pareil cas (§ 27).

378. — Dosage des nitrates. — On épuise par l'eau, dans l'appareil représenté par la figure 25, page 185, 50 grammes du fumier moulu : on concentre s'il y a lieu, la liqueur, et l'on recherche l'azote nitrique par la méthode de Schlœsing, comme je l'ai à plusieurs reprises indiqué (§§ 29 et 233).

379. — Dosage de l'ammoniaque fixée. — Le ré-

sidu sec du fumier retient rarement de l'ammoniaque en quantité notable. On ne doit pas employer, pour rechercher et doser ce corps, la méthode de Bineau (distillation avec une base, soude ou magnésie), parce que, comme je l'ai dit précédemment, les matières organiques azotées dégagent indéfiniment de l'ammoniaque lorsqu'on les chauffe avec de l'eau en présence d'une base.

Il faut recourir, pour rechercher l'ammoniaque fixée du fumier, au procédé indiqué § 126 pour le dosage de cette substance dans le sol. Les résultats ainsi obtenus méritent toute confiance, la transformation des matières azotées ne pouvant pas les altérer.

380. — Dosage de l'acide carbonique total. — Dans l'appareil représenté figure 10, § 50, on dose, sur 5 grammes de poudre, l'acide carbonique; on déduit du poids trouvé le poids d'acide carbonique des cendres et l'on a ainsi, par différence, le poids de CO_2 , existant à l'état de carbonate d'ammoniaque, dans le fumier sec.

381. — Dosage du soufre et de l'acide sulfurique. — On prend 3 à 4 grammes de résidu pulvérulent qu'on traite, dans une capsule d'argent assez vaste, par 7 à 8 fois son poids de potasse fondue pure, avec addition de moitié de son poids de nitrate de potasse également fondu. L'addition de matière dans la capsule se fait par petites portions. La masse fondue doit être blanche. Après refroidissement, on dissout la masse dans de l'eau régale étendue. On évapore à sec, on sépare le silice en reprenant par l'eau et, dans la liqueur légèrement acidulée, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Dans beaucoup de cas, l'examen sommaire du fumier, pratiqué par cette méthode, suffit; si l'on veut faire l'analyse complète, on procède de la manière suivante.

II. — ANALYSE COMPLÈTE DU FUMIER.

382. — Préparation de la matière. — Si l'on veut connaître la composition de la partie du fumier soluble dans l'eau et celle du résidu insoluble dans ce liquide, on procède comme il suit : on pèse 1 kilogramme de fumier frais convenablement échantillonné (§ 373); dans un grand vase en verre d'une capacité de 5 à 6 litres, contenant 2 litres d'eau distillée environ, on place le fumier, en le divisant autant que possible à la main et avec des ciseaux. On agite énergiquement le contenu du vase pour bien diviser la matière; on ajoute encore un litre d'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures. On décante alors, sur une toile, le liquide surnageant; on ajoute de l'eau au résidu, puis on achève le lavage dans un entonnoir bouché, ce qui rend la séparation du liquide assez facile au bout d'un certain temps de repos. On renouvelle les opérations en réunissant tous les liquides provenant du lavage et l'on arrive à obtenir un dernier liquide à peu près complètement incolore; on mesure exactement le volume de la solution obtenue. Il faut employer environ 6 litres d'eau pour épuiser 1 kilogramme de fumier frais. On a ainsi formé deux parts de l'échantillon primitif : l'une solide et qui ne cède plus rien à l'eau, l'autre liquide contenant tous les principes du fumier solubles à froid. On filtre cette dernière sur la toile et ensuite sur du papier.

A. — TRAITEMENT DE LA PARTIE LIQUIDE.

383. — Dosage de l'ammoniaque libre. — On distille 300 centimètres cubes de la solution en recueillant le liquide dans l'acide sulfurique titré. On pousse la distillation jusqu'à réduction du liquide aux $\frac{2}{3}$ environ de son vo-

lume primitif. Le titrage de l'acide à la fin de l'opération fait connaître le taux d'ammoniaque libre contenue dans 300 centimètres cubes correspondant à un poids connu de fumier frais.

384. — Dosage de l'ammoniaque combinée. — A 300 centimètres cubes de la solution on ajoute de la magnésie calcinée et l'on détermine, soit par la méthode de Boussingault (§ 44), soit par celle de Schloësing (§ 126), la quantité d'ammoniaque totale existant dans la liqueur. En retranchant du poids de l'ammoniaque trouvée celui de l'ammoniaque libre, on connaît le taux pour 100 d'ammoniaque combinée existant dans le fumier.

385. — Dosage de l'acide nitrique. — On concentre 500 centimètres cubes de la solution additionnée d'un gramme de soude caustique jusqu'à réduction à 100^{cc}; on dose l'acide nitrique par la méthode de Schloësing.

386. — Dosage des cendres. — Après avoir dosé l'ammoniaque et l'acide nitrique, on évapore à sec, dans une capsule tarée, le reste de la solution exactement mesuré. On pèse le résidu, qui sert aux dosages suivants.

Pour déterminer le taux des cendres, on pèse 5 grammes du résidu desséché à 110°. On l'incinère avec précaution et l'on défalque du poids des cendres brutes, celui de l'acide carbonique et, s'il y a lieu, le charbon restant.

L'analyse complète des cendres (SiO_2 , PhO_2 , CaO , KO , NaO , MgO , Fe_2O_3 , MnO) est conduite par la méthode décrite §§ 273 et suivants.

387. — Dosage de l'azote organique. — Sur un gramme d'extrait sec, on dose l'azote par la chaux sodée.

B. — TRAITEMENT DU RÉSIDU INSOLUBLE.

388. — Dosages à effectuer. — On dessèche le résidu et on en prend le poids; on le moud dans le moulin à engrais

et l'on y dose l'azote organique, le taux des cendres et les diverses matières minérales qui les constituent, par les méthodes précédemment décrites et sur lesquelles je ne reviendrai pas.

L'analyse du fumier ainsi conduite peut fournir des renseignements précieux sur la restitution à faire au sol des principes minéraux enlevés par les récoltes.

Pour toutes les études relatives à l'alimentation du bétail, l'analyse du fumier ne fournit pas des indications suffisamment précises pour qu'on en déduise l'utilisation des divers fourrages par l'animal. Dans ce genre de recherches, il faut examiner les excréments animaux, indépendamment de la litière à laquelle ils sont mélangés pour constituer le fumier. Je vais donc indiquer les méthodes applicables à la détermination de la composition chimique des excréments liquides et solides, abstraction faite de la litière.

III. — ANALYSE DE L'URINE.

389. — Détermination de la densité. — La densité de l'urine est comprise entre 1,010 et 1,040, l'unité étant l'eau distillée à 15°. On prend la densité de l'urine, soit avec un densimètre spécial (uromètre), soit par la méthode du flacon. Il faut, dans les deux cas, éviter les causes d'erreur résultant des bulles d'air et de la mousse interposée dans le liquide.

390. — Dosage de la substance sèche. — On ne peut pas doser la substance sèche par simple évaporation d'un poids donné d'urine, à raison du dégagement d'ammoniacque qui se produit toujours pendant cette évaporation. On a donc recours à la méthode suivante : Après avoir pris exactement la densité de l'urine à analyser, on

en mesure 5 centimètres cubes (le poids correspondant est donné par le produit de ce volume par la densité trouvée). On remplit aux trois quarts une nacelle avec du sable grossier bien sec, on pèse la nacelle et son contenu dans un étui de verre, on y verse ensuite les 5 centimètres cubes d'urine et l'on place la nacelle dans un tube plongeant dans un bain-marie et traversé par un courant lent d'air sec et pur, ou mieux d'hydrogène lavé et desséché. On fait passer le courant de gaz pendant toute la durée de la dessiccation (5 à 6 heures) et on recueille dans l'acide sulfurique titré les produits de la distillation. A la fin de l'expérience, on replace la nacelle dans son étui et l'on en prend le poids. La perte subie par le contenu de la nacelle correspond à l'eau de l'urine et à l'ammoniaque formée aux dépens de l'urée. On connaît le poids de cette ammoniaque par un nouveau titrage de l'acide sulfurique.

Il faut avoir soin de laver l'extrémité du tube plongeant dans l'acide ; il s'y dépose dans la partie supérieure, non en contact avec la solution acide, du carbonate d'ammoniaque. Avant de titrer à nouveau SO_3, HO , il faut chauffer pour chasser complètement l'acide carbonique. En multipliant par le facteur 1,7644, le poids d'ammoniaque dégagée, on a celui de l'urée qui lui correspond et qu'il convient d'ajouter au poids du résidu sec précédemment déterminé. Selon toute apparence, dans l'urine humaine, c'est au phosphate acide qu'est due cette décomposition partielle de l'urée.

Dans l'urine humaine et dans celle des herbivores, il n'y a, à l'état normal, que des traces absolument négligeables d'ammoniaque. Ce sera donc toujours à une décomposition partielle de l'urée qu'il faudra rapporter l'ammoniaque qu'on dose dans ces liquides.

391. — Dosage de l'azote total. — Le résidu de

la dessiccation, traité par la chaux sodée, fait connaître le taux de l'azote, auquel on ajoute le poids de l'azote contenu dans l'ammoniaque recueillie pendant la dessiccation.

392. — **Dosage des sels fixes de l'urine.** — On évapore 100 centimètres cubes d'urine dans une capsule de platine; on incinère le résidu, on reprend par l'eau la masse charbonneuse et l'on incinère cette dernière. On réunit ces cendres au résidu de l'évaporation du liquide provenant du traitement du résidu, et l'on pèse le tout.

Il est préférable d'opérer l'incinération du résidu de l'urine dans l'oxygène; l'on n'a ainsi qu'une seule combustion à effectuer.

Si l'on veut faire l'analyse complète des cendres de l'urine, il faut opérer sur 10 grammes au moins de cendres, à raison de leur faible teneur en alcalis. L'acide phosphorique peut être dosé dans l'urine de porc, souvent dans celle des veaux, presque jamais dans l'urine des ruminants adultes, qui n'en renferme que des traces.

393. — **Recherche de l'ammoniaque toute formée.** — Le procédé de Schloesing (§ 125) par la magnésie ou le lait de chaux est applicable à l'urine, qui ne renferme, d'ailleurs, que des quantités insignifiantes d'ammoniaque, 0,01 p. 100 chez le bœuf et la vache, 0,08 à 0,1 chez l'homme.

394. — **Dosage de l'urée, du sel marin et du chlore.** — La meilleure méthode est celle de Liebig, par l'azotate de mercure. Il faut, préalablement, séparer l'acide phosphorique à l'aide d'une solution de baryte, et dans l'urine des herbivores, éloigner l'acide hippurique par le nitrate de fer. — Voici la marche à suivre d'après l'excellent travail d'Henneberg et Rautenberg.

On acidule 200 centimètres cubes d'urine fraîche par l'acide nitrique, et l'on porte à l'ébullition pour chasser

l'acide carbonique; on neutralise ensuite par l'addition de magnésie récemment calcinée. On plonge la matière dans l'eau froide pour ramener sa température à celle du laboratoire; on transvase alors dans un flacon gradué et l'on rince le matras à l'eau distillée; cette eau de lavage, réunie à l'urine, doit donner un volume total de 220 centimètres cubes. On ajoute au liquide 30 centimètres cubes d'eau additionnée de nitrate de fer, en quantité telle qu'il y ait un léger excès de fer dans le mélange; on s'en assure en y plongeant un papier imprégné de prussiate de potasse : ce papier doit manifester faiblement la réaction des sels de fer. Un trop grand excès de nitrate de fer redissout le précipité formé. — On jette le liquide sur un filtre sec : à 150 centimètres cubes de la liqueur filtrée, on ajoute un peu de magnésie calcinée et l'on ramène à 200 centimètres cubes, exactement, le volume du liquide, par addition de baryte caustique en dissolution. On filtre de nouveau : on emploie 15 centimètres cubes de la liqueur filtrée, correspondant à 90 centimètres cubes d'urine fraîche, pour chacun des dosages suivants :

a) *Dosage du sel marin.* — A l'aide d'une goutte d'acide nitrique faible, on acidule 15 centimètres cubes, exactement mesurés, et l'on y verse de la solution normale mercurique (§ 395), en agitant constamment jusqu'à ce qu'apparaisse un trouble permanent. La réaction présente une telle netteté qu'on peut apprécier à moins de 0^{cc},1 la quantité de solution mercurique à employer. Il ne faut pas s'arrêter à une simple opalisation de la liqueur, qui se produit souvent au début de l'addition de nitrate mercurique et qui se distingue très-facilement du trouble nuageux caractéristique de la réaction finale. On calcule le taux de sel marin d'après le titre de la solution mercurique, établi comme il est dit plus loin.

a') *Procédé de Neubauer.* — Dans une petite capsule de

platine, on place 5 ou 10 centimètres cubes d'urine, auxquels on ajoute 1 ou 2 grammes de salpêtre bien exempt de chlore ; on évapore à siccité au bain-marie, puis on chauffe faiblement d'abord, ensuite jusqu'à fusion. On obtient pour résidu une masse saline blanche, exempte de charbon. On la dissout dans un peu d'eau ; le liquide alcalin, placé dans un verre à réactif, est additionné progressivement d'acide nitrique très-étendu, jusqu'à faible réaction acide, qu'on détruit ensuite par l'addition de carbonate de chaux précipité. Il est inutile de filtrer pour écartier le léger excès de carbonate de chaux, qui ne trouble en rien la réaction finale. On ajoute au mélange 2 ou 3 gouttes d'une solution saturée à froid de chromate neutre de potasse et l'on titre avec la liqueur d'argent, en s'arrêtant lorsque, après agitation, le liquide conserve une coloration rougeâtre bien manifeste.

La solution d'argent doit renfermer 18^{gr},469 d'argent par litre (1 centimètre cube correspond à 0^{gr},010 de chlorure de sodium ou à 0^{gr},006068 de chlore. La liqueur d'argent ne doit contenir aucune trace d'acide nitrique libre ; elle doit être complètement neutre.

b) *Dosage de l'urée.* — Dans 15 centimètres cubes de l'urine traitée par la baryte, on verse directement, sans acidulation préalable, la liqueur mercurique titrée, en neutralisant l'acide nitrique mis en liberté par formation du précipité d'urée, par l'addition progressive de carbonate de soude, mais en ayant soin qu'après le titrage, le liquide possède encore une réaction un peu acide. Pour s'assurer que la totalité de l'urée est précipitée, avec l'agitateur on place de temps en temps sur une plaque de verre bien propre et enduite de bitume de Judée à sa face inférieure, une grosse goutte du mélange ; on recouvre cette goutte avec une bouillie claire de bicarbonate de soude : la fin de la réaction est annoncée très-nettement

par l'apparition d'une coloration jaunée. On peut apprécier à moins de 0^{cc},1 à 0^{cc},2 de nitrate de mercure (correspondant à 1 ou 2 milligrammes d'urée) la quantité de solution mercurique employée. Il faut seulement avoir soin de conduire l'opération assez rapidement, parce que l'addition de bicarbonate de soude, qui laisse la goutte incolore, lui communique, au bout de peu de temps, une coloration jaune qui pourrait induire l'opérateur en erreur.

Dans le calcul de l'urée on doit naturellement soustraire de la quantité de solution mercurique employée dans le dosage, la quantité nécessaire pour précipiter le chlore.

Il est encore une autre correction à apporter au résultat numérique obtenu, correction relative à l'excès de réactif qu'il a fallu employer pour amener la coloration jaune, caractéristique de la fin de l'opération. D'après les observations de Rautenberg, pour chaque centimètre cube de solution mercurique normale employée en moins que 30 centimètres cubes, il faut retrancher 0^{cc},06. Plus exactement encore, si l'on a employé moins de 15 centimètres cubes de liqueur mercurique, on retranchera 0^{cc},04; pour 15 à 20 centimètres cubes, 0^{cc},06, et au-dessus de 20 centimètres cubes, 0^{cc},08. Cette correction est relative à la dilution des liqueurs par l'addition de la solution mercurique.

Voici comment on prépare les différentes liqueurs nécessaires pour les dosages du chlore et de l'urée.

395. — **Préparation de la solution de nitrate de mercure.** — Le nitrate de mercure doit être chimiquement pur. Pour l'obtenir, on dissout, à chaud, du mercure pur, en excès, dans l'acide nitrique étendu; on concentre la solution et par refroidissement on obtient des cristaux. On décante l'eau mère; on lave les cristaux, d'abord avec un peu d'acide nitrique étendu, puis avec de l'eau froide;

on les dissout ensuite dans l'acide nitrique pur et l'on chauffe jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne donne plus *aucun trouble* dans une solution de sel marin.

On concentre alors, au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse et on étend de dix fois le volume d'eau distillée; on laisse reposer pendant 24 heures : le sel basique se sépare ; on filtre.

Il faut connaître le titre de cette solution mercurique par rapport :

1° A une solution titrée de sel marin;

2° A une solution saturée à froid de phosphate de soude pur.

La solution de sel marin s'obtient en dissolvant dans un litre d'eau 10^{gr},852 de NaCl pur et fondu.

Suivant sa concentration, la liqueur mercurique sera étendue (10 centimètres cubes) à 5 ou 10 fois son volume. 10 centimètres cubes de la nouvelle solution sont additionnés de 4 centimètres cubes de la solution de phosphate de soude ; on verse ensuite rapidement dans ce mélange (avant que le précipité formé ne prenne l'aspect cristallin), à l'aide d'une burette graduée, de la solution de NaCl titrée, jusqu'à ce que le précipité ait disparu et que la liqueur se soit complètement éclaircie. A chaque *centimètre cube* de la solution de NaCl employé correspond 0^{gr},020 d'oxyde de mercure; partant de là, on calcule aisément le titre de la solution mercurique.

Pour étalonner la solution mercurique par rapport à l'urée, c'est-à-dire obtenir une liqueur dont 1 litre contienne 77^{gr},2 d'oxyde de mercure, on ajoute à peu près la quantité d'eau indiquée par le calcul (en restant au-dessous de la quantité d'eau nécessaire) et l'on détermine directement le titre du mélange, par rapport à une solution d'une richesse connue en urée.

On dissout, pour cela, 2 grammes d'urée, séchée à 100°,

dans 100 centimètres cubes d'eau distillée; on prend 15 centimètres cubes de cette liqueur et on détermine exactement, à l'aide de la réaction avec le bicarbonate de soude, à combien de *centimètres cubes* de la liqueur mercurique correspondent ces 15 centimètres cubes de solution d'urée.

On étend enfin, d'après le résultat fourni dans cet essai, la liqueur mercurique avec une quantité d'eau suffisante pour que 30 centimètres cubes de cette solution correspondent exactement à 0^{sr},300 d'urée, soit 1 centimètre cube à 0^{sr},010 d'urée.

Titration de la solution mercurique, par rapport au chlorure de sodium. — On prend 10 centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100 de NaCl (10 centimètres cubes = 0^{sr},200 NaCl), on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution d'urée à 2 p. 100 et 5 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de sel de Glauber pur, puis on verse goutte à goutte, dans ce mélange, la solution mercurique jusqu'à ce qu'on obtienne un trouble persistant.

Il est facile de calculer ensuite à combien de NaCl correspond 1 centimètre cube de solution mercurique.

396. — **Solution de baryte.** — Elle s'obtient en mélangeant 1 litre d'une solution, saturée à froid, de nitrate de baryte avec 2 litres d'eau de baryte, également saturée à froid.

397. — **Solution de nitrate de fer.** — Cette solution, destinée à séparer de l'urine l'acide hippurique, s'obtient en dissolvant du fil de fer dans l'acide nitrique. On porte le nitrate à l'ébullition jusqu'à ce qu'il y ait commencement de précipitation de composés basiques, on étend alors d'eau et l'on filtre.

398. — **Bicarbonate de soude.** — On conserve le bicarbonate en poudre et sec dans un flacon bouché. Au moment de s'en servir, on en verse une petite quantité

dans un verre de montre, on le lave avec de l'eau distillée, par décantation, de manière à éloigner le carbonate neutre qu'il pourrait contenir, puis on emploie la bouillie claire de bicarbonate comme il est dit plus haut.

399. — **Dosage de l'acide hippurique.** — On évapore, au bain-marie, 200 centimètres cubes d'urine, de manière à les réduire aux trois quarts environ, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chauffe légèrement, puis on abandonne le liquide pendant 48 heures à la cave et à la température la plus basse possible. L'acide hippurique brut est rassemblé sur un filtre et lavé avec aussi peu d'eau froide que possible, jusqu'à ce que la liqueur passe incolore et ne donne plus, avec le nitrate d'argent, qu'un trouble très-léger. On dessèche alors à 100° et on pèse l'acide hippurique; au poids trouvé, on ajoute 10 milligrammes par 6 centimètres cubes de liquide filtré; cette quantité correspond à la solubilité de l'acide hippurique dans l'eau froide ($\frac{1}{600}$). On s'assure, en l'incinérant, que l'acide hippurique pesé est ou non exempt de traces de sels. S'il est pur, il ne laisse pas de résidu.

400. — **Dosage et séparation de l'acide urique.** — En même temps que l'acide hippurique, l'acide urique contenu dans l'urine a été précipité par l'acide chlorhydrique. On admet généralement que, par chaque centaine de centimètres cubes d'urine employée, il y a 0^{rs},0048 d'acide urique. Dans l'urine des herbivores il n'y a que des traces d'acide urique tout à fait négligeables; dans celle des carnivores et des omnivores, la proportion d'acide urique est, au contraire, bien supérieure à celle de l'acide hippurique. Pour séparer ces deux corps, on traite à plusieurs reprises le mélange obtenu (§ 399) par de l'alcool à 85°; l'acide hippurique se dissout facilement dans l'alcool fort, tandis que l'acide urique y est à peu près complètement insoluble.

401. — Dosage de l'acide carbonique libre et combiné. — On peut appliquer à ce dosage la méthode donnée § 50 ou recourir à la suivante, qui est plus expéditive :

On prend 100 centimètres cubes d'urine, on y verse du chlorure de baryum pur ; dans un autre volume égal d'urine, on verse du chlorure de baryum ammoniacal. On chauffe séparément ces deux liquides au bain-marie, presque à la température de l'ébullition ; on recueille sur un filtre le carbonate de baryte formé, on le lave, le dessèche et le pèse. Des poids respectifs de carbonate de baryte, on déduit les taux d'acide carbonique libre et combiné.

402. — Dosage du carbone et de l'hydrogène. — On a recours à l'analyse élémentaire (§§ 19 et suiv.) pour doser le carbone et l'hydrogène de la matière organique de l'urine. Pour cela, on évapore à sec 10 centimètres cubes d'urine mélangée à une petite quantité de sable lavé et calciné ou à du sulfate de chaux sec. C'est ce mélange bien homogène qu'on introduit dans l'appareil à analyse organique et qu'on brûle dans un courant d'oxygène.

403. — Dosage du sucre. — Si l'urine contient du sucre et qu'on veuille l'y doser, on opère avec toutes les précautions indiquées à propos de l'analyse des betteraves (§§ 305 et suiv.). Dans certains cas, il est préférable de décolorer l'urine par le noir animal avant d'y rechercher le sucre. On emploie pour cela une colonne de noir de grain moyen, haute de 50 à 60 centimètres et d'un diamètre de 2 centimètres environ. Deux ou trois passages successifs dans le tube à noir fournissent un liquide incolore. Je recommande de préférer le titrage par pesée de l'oxyde de cuivre réduit, à l'emploi direct de la liqueur titrée de Neubauer et Vogel.

404. — Recherche de l'albumine. — On prend 30 à 40 centimètres cubes d'urine à laquelle on ajoute une

seule goutte d'acide acétique. On chauffe vers 70°. S'il y a de l'albumine, il se forme un précipité ou un trouble floconneux suivant les proportions de substance protéique existant dans l'urine.

405. — Recherche de l'acide phosphorique. — On dose ce corps, le cas échéant, par la liqueur titrée d'urane, correspondant à 0^{sr},1 d'acide phosphorique par 50 centimètres cubes, c'est-à-dire très-faible. On mesure 50 centimètres cubes d'urine filtrée préalablement, si cela est nécessaire, on ajoute 5 centimètres cubes d'acétate de soude, on chauffe au bain-marie, et on titre avec une solution d'urane. (Voir §§ 70 et suiv.)

On réussit mieux encore en précipitant 50 centimètres cubes d'urine par le mélange magnésien (10, page 86), laissant reposer, filtrant, lavant à l'eau ammoniacale, et perçant le filtre pour recueillir le phosphate ammoniaco-magnésien dans un verre de montre. On chauffe légèrement en ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique pour redissoudre le phosphate, on étend à 50 centimètres cubes, on ajoute 5 centimètres cubes d'acétate de soude, et l'on titre par l'urane.

406. — Dosage de l'acide phosphorique combiné à la chaux et à la magnésie. — Si l'on veut doser isolément l'acide phosphorique combiné à ces bases, on concentre 200 centimètres cubes d'urine, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline et on abandonne au repos pendant 12 heures. On réunit le précipité, on le lave et on le redissout dans une petite quantité d'acide acétique, en chauffant légèrement. On étend à 50 centimètres cubes et l'on ajoute 5 centimètres cubes d'acétate de soude, puis on titre par l'urane. Pour doser la chaux et la magnésie, on dissout le mélange des phosphates dans aussi peu d'acide acétique que possible, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et l'on filtre. Dans la

liqueur filtrée, on sépare le phosphate de magnésie par sursaturation par l'ammoniaque et l'on pèse le phosphate ammoniaco-magnésien.

407. — Dosage de l'acide sulfurique. — On chauffe au bain-marie 100 centimètres cubes d'urine filtrée, on ajoute un peu d'acide nitrique et un léger excès de nitrate de baryte. On recueille le précipité sur un petit filtre, on le lave à l'eau chaude ; on dessèche et calcine le filtre, on ajoute au résidu quelques gouttes d'acide nitrique, on calcine de nouveau et l'on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires.

408. — Dosage du soufre organique. — On évapore 50 centimètres cubes d'urine filtrée dans un creuset d'argent, en présence de quelques grammes de potasse caustique et d'un peu de salpêtre, on calcine fortement le résidu, on reprend par l'eau et, dans la liqueur filtrée, on dose l'acide sulfurique par la baryte. Si le poids de sulfate obtenu excède celui qu'a fourni, pour la même quantité d'urine, l'opération précédente, l'excédant correspond au soufre que l'urine renferme sous une forme autre qu'à l'état d'acide sulfurique.

IV. — EXCRÉMENTS SOLIDES.

409. — Méthode à suivre. — Les procédés indiqués pour l'examen des fourrages s'appliquent parfaitement à l'analyse des excréments des herbivores ; il importe seulement, pour le dosage de la cellulose brute, de n'opérer comme il est dit (§§ 288 et suiv.) qu'après avoir préalablement débarrassé, par un traitement à l'alcool, les résidus de la digestion des principes de la bile auxquels ils sont unis. — Au point de vue de l'utilisation des fourrages et des essais sur l'alimentation, il importe beaucoup d'étudier

les excréments au microscope et d'y constater, par l'examen physique, la nature et les proportions des aliments non digérés. Voici le meilleur mode de préparation de la matière à examiner : on enferme les excréments dans un sachet en toile et on les malaxe sous un filet d'eau jusqu'au moment où le liquide qui s'écoule est incolore et limpide. — On laisse déposer l'eau de lavage et l'on recherche la nature du dépôt, en l'examinant au microscope, à l'aide de la teinture d'iode, pour déceler la présence de la fécule non digérée. On recherche dans le liquide surnageant, le sucre, l'acide lactique, la dextrine soluble, etc.... On examine de même le résidu insoluble du sachet, après l'avoir traité par l'alcool pour enlever les principes colorants de la bile.

Cet examen physique rend les plus grands services dans des recherches spéciales sur le mode d'assimilation et d'utilisation des fourrages.

V. — EXAMEN DE LA LAINE DE MOUTON.

410. — Prise de l'échantillon. — Le chimiste qui veut étudier la nature d'une laine (nature variable avec les races, les climats, etc.) pourra se faire une opinion assez nette de la valeur relative de ce précieux produit, en suivant les indications données par Henneberg et que nous allons résumer.

Les échantillons seront pris sur l'animal, immédiatement avant l'époque ordinaire de la tonte, après le lavage à dos du mouton ; on les prélèvera sur plusieurs animaux représentant le type moyen de la race examinée, et sur chaque animal on prendra les échantillons dans les régions suivantes :

- 1° A l'épaule ;
- 2° Sur le flanc ;
- 3 Au milieu de la croupe ;

4° Sur la partie correspondante au garrot ;

5° Sur le cou près de la nuque ;

6° Au milieu de la cuisse ;

7° A la partie moyenne de l'abdomen.

Chaque prise d'essai, de 2 à 3 centimètres de diamètre, sera coupée au ras de la peau sans torsion, afin qu'elle conserve sa forme naturelle; on placera chaque échantillon dans un étui de verre fermant par un bouchon et l'on en déterminera le poids. On notera, sur l'étiquette collée à l'étui, les indications relatives à chaque prise d'essai.

Suivant le but qu'on se proposera, chaque échantillon sera examiné isolément ou bien l'on constituera, par un mélange convenablement pratiqué, un échantillon moyen représentant l'ensemble des lots prélevés sur les moutons.

Si l'on a à examiner des laines non lavées à dos, on pèse chaque échantillon isolément, on dose l'eau sur une petite prise d'essai qu'on sèche à 100 degrés; on lave ensuite le lot à essayer avec de l'eau froide (eau de pluie ou eau distillée; il faut rejeter l'eau séléniteuse pour cette opération), en le malaxant entre les doigts jusqu'à ce que l'eau s'écoule claire. On sèche la laine et on en prend de nouveau le poids. Le traitement à faire subir ultérieurement est le même que celui qu'on applique aux laines lavées à dos.

411. — Dosage de l'humidité. — 3 à 4 grammes de laine sont placés dans des tubes ouverts à une extrémité et tarés. On dessèche à 100 degrés et l'on pèse de nouveau.

412. — Séparation du suint. — On traite 5 à 6 grammes de laine par le procédé de lavage suivi dans l'industrie. Le liquide qui sert à cette opération s'obtient de la manière suivante : Dans 100 parties d'eau distillée on dissout 3 parties de savon et 2 parties de cristaux de soude. On emploie environ 20 parties en poids de cette solution pour une partie de laine brute; on chauffe, vers 50 ou 55 degrés, la solution alcaline et l'on y plonge la laine. On

laisse digérer pendant 15 à 20 minutes en maintenant la température au point indiqué plus haut. On retire ensuite la laine, on la lave complètement à plusieurs reprises dans de l'eau toujours renouvelée, on étend ensuite la laine sur une toile métallique, qu'on frappe légèrement par-dessous pour éloigner les corps étrangers qui s'y trouvent mélangés et qu'on achève d'enlever complètement à l'aide d'une pince. On dessèche la laine à 100 degrés et l'on en prend de nouveau le poids. On enlève les dernières parties de suint par un traitement au sulfure de carbone (l'appareil d'épuisement de Schloësing se prête parfaitement à cet usage). On dessèche de nouveau la laine à 100 degrés et on la pèse une dernière fois.

413. — Dosage direct de la matière grasse. — 5 à 6 grammes de laine brute sont épuisés par le sulfure de carbone dans l'appareil de Schloësing, séchés et pesés, puis seulement alors traités par la solution de savon. En évaporant le sulfure de carbone on obtient un résidu de graisse qu'on pèse directement.

414. — Autre procédé de purification de la laine. — La laine est traitée successivement par l'eau et par le sulfure de carbone, puis épuisée par l'alcool chaud. L'extrait est évaporé, le résidu desséché, pesé et calciné. On a ainsi le taux des cendres brutes. La laine, pour lui enlever jusqu'aux traces de sels alcalins et terreux provenant du savon, est reprise par de l'acide chlorhydrique très-étendu, puis par l'alcool et l'éther ou le sulfure de carbone. La laine ainsi traitée, débarrassée, à l'aide de la pince, des fragments étrangers qui y adhéreraient encore, est incinérée, et du poids employé on déduit celui des cendres, ce qui donne, en définitive, le taux de fibre laineuse pure contenue dans l'échantillon examiné.

415. — Dosage des cendres. — On l'effectue en incinérant dans l'oxygène les fibres traitées dans les opé-

ractions précédentes (§§ 413 et 414). Pour séparer des cendres proprement dites le sable et la terre qui pourraient y être mélangés, on reprend les cendres brutes par l'acide chlorhydrique étendu, et le résidu laissé par l'acide est traité, à l'ébullition, par une solution concentrée de carbonate de soude. Le résidu siliceux est lavé, desséché, calciné et pesé.

Si l'on veut faire l'analyse complète des cendres, on suit la méthode indiquée pages 299 et suivantes.

416. — Densité de la laine. — Dans certains cas, il est utile de déterminer la densité de la laine, ce que l'on peut faire par la méthode du flacon sur les échantillons ayant subi les traitements antérieurement décrits (§§ 413 et 414) en employant comme liquide le sulfure de carbone.

417. — Examen des impuretés de la laine. — Il est souvent intéressant de déterminer la nature des impuretés et des matières étrangères qui adhèrent à la laine. Si l'on veut se livrer à cet examen sur un lot important de laine, on partage ce lot en trois parties, afin d'obtenir un échantillon moyen, en fractionnant la masse en laine propre (provenant en grande partie du dos), laine plus impure (cou et flanc, souillés par des résidus de fourrage) et enfin laine sale, souillée par les excréments (tonte des membres inférieurs et du ventre). On pèse isolément chacun de ces lots, on divise la laine en petits flocons et l'on mélange intimement le tout.

On prend 100 gr. de ce mélange qu'on épuise par l'eau froide, en s'arrêtant lorsque le liquide qui s'écoule ne contient plus que des traces de matières étrangères. Il faut environ 6 litres d'eau pour laver, à froid, complètement 100 gr. de laine. On réunit toutes les eaux de lavage, on les mesure exactement et l'on procède aux dosages suivants :

a) *Matière sèche.* — 500 centimètres cubes évaporés dans une capsule de platine; le résidu, séché à 110°, est pesé.

b) *Azote*. — 300 centimètres cubes évaporés au bain-marie, après addition d'une petite quantité d'acide ; le résidu, mélangé intimement avec du gypse pulvérisé, est traité par la chaux sodée.

c) *Ammoniaque*. — Dosée sur 200 centimètres cubes par la méthode de Schlœsing.

d) *Carbonates*. — On ajoute un peu de soude à 3 litres de liquide, on évapore à sec et dans le résidu on dose l'acide carbonique par les méthodes connues.

e) *Cendres*. — 200 centimètres cubes évaporés dans une capsule d'argent. Le résidu est incinéré dans un courant d'oxygène, § 12. L'analyse complète des cendres se fait par la méthode ordinaire (voir page 299).

VI. — LAIT ET PRODUITS DE LA LAITERIE.

A. — ANALYSE DU LAIT ET RECHERCHE DES FALSIFICATIONS.

418. — **Composition moyenne du lait.** — De l'ensemble des nombreuses analyses du lait de vache faites jusqu'ici, résulte pour ce précieux aliment la composition moyenne suivante, en regard de laquelle j'indique les limites des écarts normaux, c'est-à-dire des variations indépendantes de toute falsification et dues à la race, à l'individu, à l'alimentation, à l'âge, à la saison, etc.

Composition centésimale moyenne du lait de vache.		Limites des écarts.
Eau	87.25	80.00 à 83.65 p. 100.
Beurre.	3.50	2.90 à 4.50 —
Caséine	3.50	3 » à 5 » —
Albumine.	0.40	0.30 à 0.55 —
Sucre de lait	4.60	3.00 à 5.50 —
Matières minérales . .	0.75	0.76 à 0.80 —
	<u>100.00</u>	

Je laisse de côté toutes les autres substances dont on ne rencontre que des traces dans le lait normal, ayant en vue seulement le côté agricole de la question.

419. — Remarques préliminaires sur l'examen du lait. — Le chimiste peut avoir, suivant les cas, à résoudre l'une des deux questions suivantes :

1° Le lait soumis à son examen est-il pur, c'est-à-dire n'a-t-il subi ni écrémage, ni addition d'eau ou d'autre substance ?

2° Quelle est la composition chimique du lait examiné, c'est-à-dire combien renferme-t-il d'eau, de beurre, de caséine, de sucre et de cendres ?

La première question est celle qui se présente le plus fréquemment, à raison du rôle important que joue le lait dans l'alimentation publique et des industries nombreuses qui reposent sur la transformation de ce liquide.

Le chimiste appelé à se prononcer, comme expert, sur la qualité d'un lait, se trouve presque toujours en présence d'un mélange provenant de la traite d'un nombre plus ou moins considérable de vaches ; c'est sur le lait moyen d'une étable et non sur le produit d'un seul animal qu'il a un avis à émettre. Les divergences individuelles disparaissent alors presque complètement ; les résultats obtenus par les méthodes exposées plus loin doivent concorder, à très-peu près, avec les chiffres moyens donnés dans le paragraphe précédent.

L'analyse immédiate du lait sera très-rarement invoquée pour trancher les questions de falsification ; elle sera, d'ordinaire, limitée aux cas douteux, qu'elle éclaire fort imparfaitement, comme on le verra plus loin. S'agit-il au contraire de recherches expérimentales sur la lactation, sur les variations dans la composition du lait sous l'influence de conditions précises, régime, période de la lactation, âge, etc., la détermination des principes immé-

diats éclaircira des points que l'examen sommaire du lait laisserait indécis.

420. — Des falsifications du lait. — On peut réduire, en principe, à deux seulement les procédés les plus répandus pour la falsification : 1° l'écémage ; 2° l'addition d'eau. A la portée de tout le monde, peu apparentes à l'œil si elles sont pratiquées avec quelque modération, ces fraudes sont, de beaucoup, les plus fréquentes. L'addition de farine, d'amidon, de sucre, sont rares ; l'introduction de substances cérébrales, de liquide provenant de l'écrasement des graines oléagineuses, etc., n'existe guère que dans l'imagination de certains auteurs. Je ne m'y arrêterai donc pas.

L'écémage consiste, comme le mot l'indique, dans l'enlèvement de la crème ; suivant qu'il est pratiqué 6 heures, 12 heures ou 24 heures après la traite, le lait a perdu une partie seulement ou la presque totalité de sa matière grasse. Rarement le lait écrémé est vendu seul, il est d'ordinaire mélangé à du lait frais et le mélange qui en résulte, vendu comme lait pur, bien qu'il ne contienne plus la totalité du beurre qu'il devrait renfermer. Très-souvent le lait écrémé, mélangé au lait non écrémé, est additionné d'eau. Enfin, la fraude prend une forme plus simple encore quand l'addition d'eau a lieu directement dans le lait récemment extrait du pis de la vache.

Les deux points principaux dans lesquels se résument les questions que la justice adresse à l'expert sont : Le lait a-t-il été écrémé ? Le lait a-t-il été étendu d'eau et dans quelle proportion ?

Pratiquées avec soin, trois opérations successives permettent, à moins de cas exceptionnels que la vérification à l'étable aidera à résoudre, de donner une réponse catégorique aux questions ainsi posées. Ces opérations sont : 1° la détermination de la densité du lait entier ; 2° le

dosage de la crème; 3° la détermination de la densité du lait bleu (¹).

Avant d'exposer la marche à suivre pour l'examen du lait, je décrirai les deux instruments qui vont nous servir, le lacto-densimètre ou pèse-lait et le crémomètre.

421. — Lacto-densimètre Quévenne-Müller. — Des expériences nombreuses ont établi qu'à la température de 15°6, le lait de vache présente une densité moyenne de 1,030 à 1,033. Le lait le plus lourd qu'on ait observé jusqu'ici pesait 1,040 à 1,041. Le lacto-densimètre de Quévenne-Müller (fig. 44) est un aréomètre ordinaire à tige de verre fixée dans une monture de laiton. Il est gradué de la façon suivante : On prépare une solution de sel marquant exactement 1,042 à l'aréomètre et l'on donne au lacto-densimètre un poids tel que, tout en flottant sur le liquide, il descende jusqu'à un trait marqué à l'avance et désigné par le chiffre 42. Le lait ordinaire, mélangé à $\frac{5}{100}$ de son volume d'eau, a pour densité 1,014 à 1,016. On plonge donc le lacto-densimètre dans un liquide qui ait cette densité, puis on trace, au point d'affleurement, un trait sur lequel on inscrit le chiffre 14. On grave ensuite entre 14 et 42 les nombres intermédiaires, et à travers chacun d'eux on tire un trait qui constituera la ligne d'affleurement dans tout liquide de la densité correspondante. Dans la figure 44 le trait du degré 30 a été prolongé pour indiquer qu'un poids spécifique de 1,030 est la limite au-dessous de laquelle on ne doit plus regarder le lait comme exempt de falsification. On voit, en outre, que l'échelle a deux sens : à droite, se trouvent les mots *non écrémé*; quand on expérimente sur du lait entier, il faut donc

(¹) On désigne par *lait entier* le lait pur et frais qui n'a subi aucun écrémage; et par *lait bleu*, à raison de la teinte qu'il prend, le lait écrémé après 24 heures de séjour dans le crémomètre.

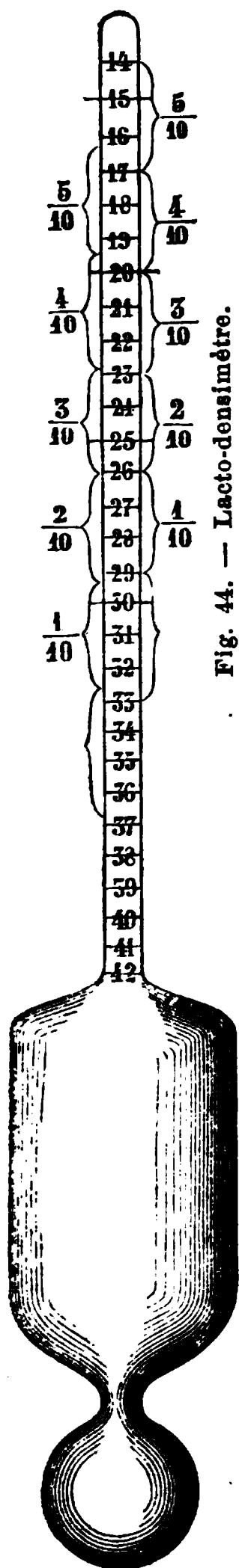


Fig. 44. — Lacto-densimètre.

choisir cette partie de l'échelle. Le mot *pur* s'explique tout seul, ainsi que les fractions $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$, relatives à la quantité d'eau ajoutée. Comme on suppose que le lait peut varier de 3 degrés, on a groupé les nombres trois par trois, au moyen d'accolades, dans l'intervalle respectif desquelles l'instrument doit s'arrêter pour indiquer la qualité qui y est affectée. Pour le lait pur, l'accolade comprend 4 nombres, 29 à 33 inclusivement; il arrive, en effet çà et là, que par suite d'une des causes énumérées plus haut, le lait n'atteint pas 30° en plein.

Le mot *écrémé*, à la partie gauche de l'échelle, fait voir qu'elle se rapporte au lait bleu. On observe tout de suite qu'ici les groupes commencent 4° plus bas que de l'autre côté. Le lait devient en effet de 4° plus lourd quand on l'écème complètement. Cette échelle double fait que l'instrument de Quévenne peut rendre des services plus étendus que tous les autres pèse-lait, qui indiquent uniquement la densité. Sa sensibilité ne laisse rien à désirer.

Il faut faire une correction relative à la température. D'après l'expérience, à une variation de 5° centigrades dans la température du lait, correspond une variation de 1° du lacto-densimètre. Pour éviter ces calculs, on a recours aux tables placées à la fin de ce traité (X et XI), tables qui donnent immédiatement la densité réelle

du lait pur ou écrémé,
ramené à 15°.

422.—Crémomètre de Chevalier. — C'est un verre cylindrique, muni d'une graduation qui indique, quand on le remplit de lait de bonne qualité, l'épaisseur que doit avoir la couche de crème. Pour que les indications de cet instrument soient sûres, il faut qu'on tienne un compte scrupuleux de toutes les causes qui peuvent réagir sur elles et les modifier. Chevalier a disposé le crémomètre que représente la figure 45, de façon qu'il satisfasse complètement à sa destination. Il faut, en effet, que la colonne du liquide à observer ne soit ni trop mince, ni trop épaisse, ni trop haute, ni trop basse. L'expérience enseigne qu'une colonne trop mince donne des résultats très-variables, et que la limite entre la couche de crème et celle du lait est

fréquemment difficile à bien distinguer. Des verres trop larges ne sont pas commodes; il faut donc s'en tenir ponctuellement aux rapports de grandeur qui sont fournis par la figure 45.

L'emploi du crémomètre exige certaines précautions pour que ses indications ne soient pas douteuses. Il importe, avant tout, qu'on mélange intimement toute la masse du lait sur laquelle on veut prendre l'échantillon, les couches supérieures de lait devenant, en peu de temps, plus riches en beurre que les inférieures. On place ensuite le crémomètre de manière que le cercle supérieur de l'échelle désigné par zéro (0) se trouve au niveau de l'œil; puis on verse le lait avec lenteur le long de la paroi et on remplit l'instrument exactement jusqu'au cercle 0. Après 24 heures de repos à la température ordinaire, la couche de crème s'est formée. On remarque avec attention, en dirigeant son rayon visuel dans le plan, non plus du cercle 0, comme tout à l'heure quand on remplissait le vase, mais dans le plan de la face inférieure de la couche de crème, on remarque, dis-je, avec quelle division de l'échelle ce dernier plan coïncide. Le degré qu'on y lit donne, en centièmes, la teneur en crème. De bon lait, celui d'une étable prise en bloc, par exemple, doit en fournir 10 à 14 p. 100. Employé seul, le crémomètre donne des résultats douteux sur la pureté du lait, à raison des causes multiples qui peuvent hâter ou enrayer la séparation de la crème; mais, combiné à l'usage du lacto-densimètre, il décide les questions que l'emploi du lacto-densimètre seul laisserait, de son côté, indécises.

Je vais décrire maintenant la marche à suivre pour se prononcer, à l'aide de ces deux instruments, sur le degré de pureté ou de falsification d'un lait.

423. — Expertise du lait à l'aide du lacto-densimètre et du crémomètre. — Cette expertise se di-

visée en trois opérations principales, quand on l'applique entièrement à un lait suspect, ce qui n'a lieu que si la première épreuve rend les deux autres indispensables et si les résultats obtenus du premier coup ne suffisent pas. L'observateur acquiert par la pratique une telle assurance que, dans la grande majorité des cas, il peut déjà, après la première opération, porter un jugement certain.

Première opération. — On remplit le crémomètre comme on ferait d'un verre ordinaire, jusqu'à deux doigts du bord ; on prend en main le lacto-densimètre, on le plonge dans le lait jusqu'au degré 30 environ, puis on le lâche. Il flotte bientôt tranquillement et indique la densité du lait, dont on prend note immédiatement. Après avoir retiré le lacto-densimètre, on plonge dans le vase le thermomètre, et, au bout d'une ou deux minutes, quand l'instrument a pris la température du lait, on note son indication. On cherche ensuite le degré réel de l'échelle sur la table X et on trouve la qualité correspondante sur le lacto-densimètre. Si le degré réel, pour un lait entier, tombe entre 29 et 33, on voit, à droite, qu'il est pur ; s'il tombe entre 26 et 29, il y a $\frac{1}{10}$ d'eau ajouté ; entre 23 et 26, il y en a $\frac{2}{10}$, etc. Ces données se rapportent, *il ne faut jamais le perdre de vue*, non au lait que fournit une seule vache, mais au produit total d'une ou de plusieurs étables, ainsi qu'on l'apporte au marché.

Deuxième opération. — Le lait qui a servi à la première épreuve reste dans le crémomètre, qu'on achève de remplir jusqu'au cercle 0, avec les précautions précédemment indiquées. Puis l'on procède comme il a été dit. Au bout de 24 heures, on mesure l'épaisseur qu'a la couche de crème ; on enlève cette dernière avec une petite cuiller hémisphérique et l'on passe à la troisième épreuve.

Troisième opération. — Elle consiste à reprendre la densité du lait complètement écrémé, avec les précautions

que l'on a employées pour la détermination du poids spécifique du lait entier. On cherche dans la table XI, *Lait écrémé*, le degré réel et l'on trouve désigné sur le lacto-densimètre, côté gauche de l'échelle, le tantième d'eau correspondant. Le lait bleu pur tombe entre 32,5 et 36,5. Les accolades latérales accusent les dégradations successives dans le même sens qu'à droite pour le lait entier.

En règle générale, le lait vendu comme entier qui tombe à 34 degrés est déjà partiellement écrémé. Cependant il n'est pas rare que le même lait examiné au crémomètre, puis, sans crème, au lacto-densimètre se montre irréprochable. Il ne faudrait donc jamais rejeter absolument du lait à 34 degrés ; c'est au crémomètre à trancher la question. Pour 35 degrés réels, au contraire, l'écémage a eu certainement lieu sur une échelle considérable ; on devrait donc confisquer tout lait de 35 degrés réels, prétendu entier.

Il y a un cas surtout où le lacto-densimètre, employé seul, peut induire en erreur : c'est quand la crème a été enlevée au bout de 10 à 12 heures et remplacée par de l'eau. Le lait froid marque souvent 33 degrés après qu'on lui a pris 3 à 4 p. 100 de crème ; si donc on y ajoute quelques centièmes d'eau, il reviendra à 30 ou 31 degrés et, suivant le lacto-densimètre, il faudrait le regarder comme entier. Toutefois le crémomètre et le poids spécifique du lait écrémé, qu'il ne faut jamais omettre de déterminer dans ce cas, mettront immédiatement sur la piste de la fraude.

Chaque fois que cela sera possible, l'expert devra opérer sur le lait provenant de l'étable d'où sera sorti le lait écrémé. Pour cela il fera traire sous ses yeux, et aux heures ordinaires, toutes les vaches de l'étable ; on opérera le mélange du lait provenant de l'ensemble de la traite du matin avec celle du soir, et l'échantillon moyen sera

prélevé sur le mélange. Les résultats obtenus dans l'examen des deux laits (lait saisi et lait de l'étable entière pris sous les yeux de l'expert) seront identiques si le lait saisi était pur. Les divergences qu'accuseraient les deux liquides préciserait d'une façon nette la nature et l'étendue de la falsification (écrémage, dilution).

424. — Cas douteux. — Pratiquée comme je viens de le dire, d'après la méthode du Dr Müller, l'expertise du lait conduit, dans presque tous les cas, à une certitude complète sur la pureté ou sur le degré de falsification du lait. Il est cependant certains cas où les règlements de police de Paris et de Berne ont fait, à tort selon nous, recommander l'analyse chimique pour subvenir aux indications douteuses de la méthode que je viens de décrire. Un lait marque 27 à 29 degrés lacto-densimétriques, le crémomètre indique 10 p. 100 de crème ou environ, et le lait écrémé ne descend pas au-dessous de 32 degrés ni quelquefois même à 32. On recommande, dans un cas de ce genre, de doser l'eau et le beurre. Si l'on trouve 90 p. 100 d'eau et 3 p. 100 de beurre, la question est tranchée, le doute que faisait naître la méthode de Müller est levé; mais si l'analyse donne 87 p. 100 d'eau et 2 à 2,5 de beurre, condamnera-t-on le laitier? Oui, en vertu de la jurisprudence adoptée, mais il se pourrait que la condamnation fût tout à fait injuste, et les belles recherches de Völcker ont montré en effet que les variations de l'eau et du beurre peuvent atteindre les limites citées plus haut dans des étables soumises à des régimes et à des alimentations différentes. Il n'y a donc, et je suis en cela complètement d'accord avec Völcker et Müller, il n'y a donc qu'un seul moyen de contrôle de nature à éclairer la justice, c'est celui que j'ai indiqué dans le paragraphe précédent. L'emploi du lacto-densimètre et du crémomètre à l'étable, voilà la vraie, la seule solution des cas douteux.

En résumé, la méthode de Müller, appliquée simultanément au laboratoire et à l'étable, est la *seule* qui permette d'établir indubitablement la fraude dont un lait a été l'objet et l'étendue de cette fraude. Quant à la police des villes, elle doit essayer fréquemment le lait au lacto-densimètre, et saisir, pour le transmettre à un chimiste-expert, le lait qui marque moins de 29 degrés ou plus de 34 degrés. Il va sans dire que le lait dont la densité serait comprise entre 30 et 33, mais dont la saveur ou l'aspect offriraient quelques caractères suspects, doit également être saisi et adressé au chimiste.

425. — **Analyse immédiate du lait.** — Il est souvent nécessaire, lorsqu'on s'occupe de recherches expérimentales sur la production du lait, de compléter les indications du lacto-densimètre et du crémomètre par la détermination du taux des divers principes immédiats qui constituent le lait. Je vais indiquer successivement les dosages suivants : eau, substance sèche totale, beurre, caséine, albumine, sucre de lait, azote total.

426. — **Dosage de l'eau et de la substance sèche.** — On remplit à moitié un tube à dessiccation de Liebig avec du sable pur, sec et exempt de poussière; on tare le tube; on y introduit ensuite 5 grammes environ de lait (à la température de 15 degrés), on pèse de nouveau; la différence des pesées donne le poids exact du lait employé. On chauffe au bain-marie en faisant passer lentement dans le tube un courant d'hydrogène sec et pur; au bout de 3 à 4 heures, on retire le tube du bain-marie, on l'essuie avec soin, et on en prend le poids. Si, après une deuxième pesée, le poids reste stationnaire à un milligramme près, la dessiccation est terminée, et la perte accusée par la balance correspond à l'eau que renfermait le lait. Par différence, on connaît le taux de la substance sèche.

427. — **Dosage du beurre.** — On pèse 20 grammes de lait et on les mélange à 8 grammes de marbre en poudre, sec et pur, placés dans un verre de montre; on dessèche le mélange au bain-marie. L'évaporation doit être conduite de manière que la plus grande quantité de l'eau du lait soit expulsée à une température inférieure au point de coagulation de l'albumine. On évite le dépôt de lait sur les bords du verre de montre en faisant usage, de temps à autre, d'un petit agitateur de verre à l'aide duquel on nettoie les bords du verre, et qu'on laisse reposer sur la matière pendant toute l'opération. Quand le mélange est devenu pâteux, on l'agite et on le divise avec le bâton de verre jusqu'à dessiccation complète. Si l'opération a été bien menée, le résidu doit être exempt de toute coloration brune. On achève la dessiccation à l'étuve Gay-Lussac. On broie alors le résidu et on l'introduit, à l'aide d'un entonnoir, dans un tube de verre, long de 15 centimètres environ, large de 1^{cm},5 et étiré à sa partie inférieure qu'on a garnie d'un tampon de coton; on nettoie avec grand soin le verre de montre, dont on réunit tout le contenu dans le tube; on lave le verre de montre à l'éther anhydre, et l'on épuise complètement le contenu du tube par ce réactif.

On peut également se servir de l'appareil à déplacement de Schlöesing, en en réduisant notablement les proportions. On évapore ensuite la solution de graisse dans l'éther et on pèse le beurre avec les précautions connues.

428. — **Dosage de la caséine.** — On étend de onze fois leur volume d'eau 25 centimètres cubes de lait et on ajoute, goutte à goutte, de l'acide acétique jusqu'à coagulation, on rassemble sur un filtre tout le coagulum, on le lave une ou deux fois avec un peu d'eau, puis à l'éther. La caséine se rassemble bien par ce traitement et se laisse détacher du filtre; on l'introduit dans l'appareil de Schlö-

sing et l'on épuise par l'éther jusqu'à disparition de résidu de graisse dans une goutte du liquide évaporé; on reporte la caséine dans le premier filtre taré, on dessèche et l'on pèse.

429. — Dosage de l'albumine. — On porte à l'ébullition le liquide provenant de la séparation de la caséine, l'albumine se coagule; on la rassemble sur un filtre taré, on la dessèche et on la pèse après refroidissement.

430. — Dosage du sucre de lait. — Le liquide dont on a séparé la caséine et l'albumine contient encore tout le sucre du lait; on l'étend d'eau de manière à obtenir un volume total de 500 centimètres cubes. Dans un matras, on place 10 centimètres cubes de la liqueur de Neubauer, on ajoute 40 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes de la liqueur sucrée; on conduit ensuite l'opération exactement comme il a été dit à propos de l'analyse des betteraves, §§ 305 et suivants.

On pèse l'oxyde de cuivre après calcination et l'on multiplie le poids trouvé par le facteur 0,452; on connaît ainsi le poids du sucre contenu dans 20 centimètres cubes de liquide correspondant à 0^{gr},400 de lait.

431. — Dosage de l'azote. — Il est bon de doser directement l'azote pour contrôler les poids de caséine et d'albumine obtenus. Pour cela; on évapore à sec, au bain-marie, 20 grammes de lait en présence d'acide oxalique dans un verre de montre très-mince; quand l'évaporation est complète; on broie le verre de montre et son contenu dans un mortier et l'on dose l'azote sur cette poudre introduite dans un tube à combustion (méthode de la chaux sodée).

432. — Dosage des cendres. — Dans une capsule de platine, on évapore, à sec, 25 grammes de lait, préalablement additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On incinère avec précaution le résidu et on en prend le poids.

Pour faire l'analyse des cendres du lait, il faut opérer sur un demi-litre de lait et achever l'incinération du résidu dans un courant d'oxygène. L'analyse des cendres se fait ensuite par la méthode donnée pour l'analyse des cendres végétales.

B. — ANALYSE DE LA CRÈME.

433. — **Composition de la crème.** — Les méthodes d'analyse du lait indiquées dans les paragraphes précédents s'appliquent à la détermination des principes immédiats de la crème, je n'ai donc rien à ajouter à ce sujet. Je me bornerai à réunir ici les résultats de quelques analyses de crème, faites sur des produits de provenance certaine et pouvant servir de points de comparaison pour le chimiste qui aurait à se prononcer en qualité d'expert sur des crèmes saisies par la police. Cette reproduction me semble d'autant plus utile qu'aucun ouvrage français, à ma connaissance du moins, ne renferme une seule analyse de crème. Le docteur Völcker, dans son remarquable mémoire sur le lait ⁽¹⁾ a consigné les résultats de ses recherches sur la crème obtenue avec du lait pur de bonne qualité. J'en extrais les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Eau	74.46	64.80	56.50	61.67
Matière grasse pure. .	18.18	25.40	31.57	33.43
Caséine	2.69	7.61	8.44	2.62
Sucre du lait	4.08			1.56
Cendres	0.59	2.19	3.49	0.72
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
	Az = 0.43		Az = 0.42	

(1) On Milk, *Jour. of the roy. agri. Soc. of Engl.*, t. xxiv, 1863.

- I. — Écrémage après 15 heures de repos. P.S. 1.0194. à 62° Fabr.
- II. — Crème de 48 heures. Considérée par Völcker comme le type bonne crème. P.S. = 1.0127 à 62° Fabr.
- III. } Crèmes de 48 heures, très-riche en beurre.
- IV. }

Martiny a fait, en 1869, l'essai suivant, sur l'influence d'une addition d'eau sur la quantité et la qualité de la crème. Il a pris du lait pur, 300 grammes, présentant la composition indiquée plus bas, et l'a abandonné au repos pendant 27 heures, à la température de 18° à 20°. Il a opéré de même sur un mélange à volume égal de ce lait et d'eau, 150 grammes de lait et 150 grammes d'eau. Après 27 heures il a déterminé les proportions de crème et de lait écrémé fournies par les deux lots, puis il a analysé les deux crèmes.

Voici les résultats de cette expérience :

	APRÈS ÉCRÉMAGE.	
	Lait pur.	Lait étendu.
Crème	21 ^{gr} ,90	13 ^{gr} ,70
Lait écrémé . . .	274 »	282 ,10
	<hr/>	<hr/>
	295 ^{gr} ,9	295 ^{gr} ,8
Évaporation . . .	4 ,1	4 ,2
	<hr/>	<hr/>
	300 ^{gr} ,0	300 ^{gr} ,0

Composition du lait et des deux crèmes :

	Lait pur.	Crème du lait pur.	Crème du lait étendu.
Eau	86 ^{gr} ,67	52 ^{gr} ,75	64 ^{gr} ,05
Matière grasse	4 ,04	40 ,20	31 ,48
Caséine . . .	2 ,30	1 ,06	0 ,87
Cendres. . .	0 ,64	0 ,31	0 ,08

Müller de Stockholm, auquel on doit tant de recherches sur le lait et ses produits, a donné pour les analyses de la

crème, du lait pur et du lait écrémé, les chiffres centésimaux suivants :

	Lait.	Lait écrémé.	Crème.
Eau	86 ^{gr} ,81	89 ^{gr} ,60	52 à 63
Caséine et sucre	8 ,47	8 ,49	6,3 à 7,6
Graisse.	3 ,97	1 ,19	40,6 à 39,3
Cendres	0 ,75	0 ,80	0,42.

Je rappellerai, en terminant, que l'expert chargé de l'examen de crèmes suspectes devra toujours, autant que possible, opérer par comparaison sur des crèmes préparées avec le même lait que les crèmes suspectes. Pour cela il fera prélever un échantillon authentique de *la traite d'une journée* dans l'étable d'où provient le lait qui a servi à fabriquer la crème suspecte. Il préparera de la crème avec le lait, en l'abandonnant au repos pendant le temps voulu, 24 ou 36 heures, suivant l'indication du producteur de la crème saisie, et soumettra cette crème à l'analyse. Toutes les crèmes contenant moins de 15 à 16 p. 100 de graisse doivent être considérées comme suspectes. De 18 à 25 p. 100 de beurre, il y a lieu d'établir la comparaison dont je viens de parler, si les circonstances dans lesquelles on se trouve le permettent.

Quant aux falsifications (addition d'amidon, de farine, etc...), le chimiste un peu exercé les décèlera facilement.

C. — ANALYSE DU BEURRE.

434. — **Composition du beurre.** — Les procédés de préparation exercent sur la composition du beurre une influence des plus marquées; la propagation des bonnes méthodes de préparation du beurre constitue l'une des obligations des stations agronomiques situées dans les régions peu avancées sous le rapport du traitement des pro-

duits de la laiterie. Outre que le beurre bien préparé est plus riche en matière grasse et possède par conséquent une valeur supérieure, il s'altère et rancit beaucoup moins vite que le beurre trop riche en eau et en matière azotée, c'est-à-dire mal fabriqué. Dans le beurre livré à la consommation, l'analyse décèle des variations considérables dans les taux respectifs de matière grasse, d'eau et de caséine, comme le montrent les nombres suivants, dans lesquels on peut trouver des termes de comparaison utiles à consulter :

	1	2	3	4	5	6	7
Graisse. . . .	79.72	82.70	80.70	90.18	87	85	83
Caséine, etc.	3.38	2.45	2.80	1.87	9	4	5
Eau	16.90	14.85	13.50	6.10		10	11
Sel marin. . .	» »	» »	3 »	1.85 ⁽¹⁾	4	1	1
	100.00	100.00	100.00	100.00	100	100	100

1 et 2. Beurres anglais.

4. Beurre de Stockholm.

3. Beurre de Brunswick.

5. Beurre du Schleswig.

6 et 7. Beurre de Lorraine et des Vosges.

Tout beurre qui contient moins de 78 à 80 p. 100 de graisse pure doit être considéré comme suspect. Certains beurres, exportés par la Suisse, contiennent des proportions parfois considérables de graisse étrangère (suif, axonge, etc.), que l'on peut découvrir en déterminant les points de fusion et de solidification du mélange. Il est possible quelquefois de reconnaître à l'œil nu la sophistication. Il n'est pas rare de voir s'opérer spontanément, dans les vases qui renferment le beurre, la séparation du suif ou de l'axonge ajoutés.

435. — Analyse du beurre. Dosage de l'eau. —

Dans un tube à essai on introduit 20 grammes de beurre environ, dont on détermine exactement le poids par double

⁽¹⁾ Cendres.

pesée. On place ce tube dans un bain-marie ou à l'étuve de Gay-Lussac, on dessèche complètement, jusqu'à cessation de perte de poids et l'on pèse de nouveau.

436. — **Dosage de la matière grasse.** — On fait digérer avec de l'éther pur le résidu du dosage de l'eau. Lorsque la dissolution est complète, on filtre rapidement sur un entonnoir chaud, on lave le résidu à l'éther jusqu'à disparition de toute trace de graisse dans l'éther. On prend exactement le volume de la solution éthérée, on en mesure une fraction qu'on évapore à sec au bain-marie. On pèse le résidu et, du poids trouvé, on déduit par le calcul le taux de la graisse du beurre.

437. — **Dosage de la caséine et des cendres.** — Le résidu insoluble dans l'éther resté sur le filtre est lavé à l'eau; on évapore à sec la solution, et si elle donne un résidu insoluble dans l'eau, on l'ajoute à la matière déposée sur le filtre; on dessèche celui-ci, on le pèse et on l'incinère. On déduit le poids des cendres du poids trouvé d'abord; la différence correspond à la caséine de 20 grammes de beurre.

438. — **Dosage du sucre et du sel marin.** — Dans un volume connu de la solution aqueuse obtenue après traitement par l'éther, on dose le sucre de lait par la liqueur de Neubauer, en observant toutes les précautions indiquées précédemment. Dans l'autre partie, évaporée à sec, on dose le sel marin par pesée, ou mieux le chlore par liqueur titrée. On connaît ainsi le degré de salure du beurre.

D. — ANALYSE DU FROMAGE.

439. — **Composition du fromage.** — La composition des fromages varie essentiellement avec leur mode de fabrication. Ils contiennent, suivant les espèces,

de 15 à 40 p. 100 de caséine, de 20 à 40 p. 100 de matière grasse, le reste étant formé d'eau, de sels, de sucre de lait et autres principes de lait, cendres, etc.

440. — Dosage de l'eau et de la graisse. — A. Müller a indiqué le procédé suivant : On dessèche, à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique, de petits cubes de fromage pesant de 2 à 5 grammes. Lorsque la substance ne perd plus de son poids, on place un ou plusieurs de ces cubes dans un matras d'une capacité de 50 centimètres cubes environ et l'on ajoute 30 centimètres cubes d'éther; on divise le fromage avec une spatule de platine. On bouche hermétiquement le vase et on laisse digérer pendant quelques jours, en agitant fréquemment le mélange.

On décante alors jusqu'à la dernière goutte, dans un matras taré, la solution éthérée et l'on distille lentement. On dessèche de nouveau le résidu, sur l'acide sulfurique, et l'on recommence le traitement par l'éther. Après deux ou trois traitements semblables toute la graisse est enlevée. On dessèche complètement : le résidu laissé par l'éther (caséine) est desséché et pesé. En retranchant, du poids du fromage sur lequel on opère, la somme des poids obtenus pour la graisse et le résidu, on a le poids de l'eau contenue dans le fromage.

441. — Dosage de l'azote et des cendres. — Le résidu insoluble dans l'éther, bien desséché constitue une masse poreuse, friable, qu'on peut réduire facilement en poudre impalpable se prêtant très-bien au dosage de l'azote par la chaux sodée et au dosage des cendres par l'incinération.

On peut également doser directement les cendres en incinérant dans un vaste creuset un poids minime de fromage (2 à 3 grammes).

442. — Dosage du sucre. — La différence entre le

poids du fromage et la somme des poids d'eau, de graisse de caséine et de cendres correspond assez exactement, dans les fromages jeunes, au poids du sucre de lait. On peut d'ailleurs doser directement ce corps dans l'eau provenant du lavage à froid de la caséine séparée de la matière grasse (§ 438).

Certains fromages vieux renferment des quantités variables d'ammoniaque toute formée. On peut doser ce composé en broyant le fromage avec de la chaux et en exposant le mélange pendant 8 à 10 jours au-dessus d'acide sulfurique titré. (Méthode de Schlöesing, § 125.)

L'examen du petit-lait, produit secondaire des fromageries employé à l'alimentation des porcs, se fait par les méthodes applicables au lait lui-même.

L'étude des transformations que subit, avec le temps, le lait employé à la fabrication des divers fromages, conduirait sans doute à des résultats fort intéressants, car nous sommes actuellement dans une ignorance à peu près complète sur les modifications que subissent les principes immédiats du lait dans les fermentations qui accompagnent la préparation des fromages.

APPENDICE.

443. — Appareil distillatoire de Th. Schlöesing.

— Quand la recherche d'une très-faible quantité d'un corps dissous nécessite l'élimination préalable de grandes masses de liquide, on a recours ordinairement à la vaporisation dans un ballon de verre, relié au besoin avec un serpentín, ou à l'évaporation dans une capsule de porcelaine ou de platine. Dans le premier cas, l'attaque du verre par le liquide, à la température de l'ébullition, introduit dans la matière analysée des alcalis et de la silice; dans le se-

cond, l'opération exige beaucoup de temps, et l'on perd le liquide et les substances volatiles qu'il peut entraîner ; d'ailleurs, dans l'un et l'autre cas, il peut arriver que le contact de l'air et la température trop élevée soient des causes d'altération des matières dissoutes. (*Analyse des jus de betterave, des liquides végétaux et animaux, etc.*)

L'attaque du verre, la perte du liquide et des autres corps volatils, et les altérations par l'air et la chaleur, sont évitées quand on distille dans le vide ; mais alors l'opération exige, dans les conditions ordinaires, une longue durée. L'appareil imaginé par Schloesing et représenté par la figure 46, permet de distiller dans le vide aussi rapidement que sous la pression atmosphérique.

Un ballon *b*, de deux litres, où aura lieu la distillation, a un col étiré au diamètre de 12 à 15 millimètres, relié par du caoutchouc à un tube, *T T' T''*, à trois branches ; celles-ci ont aussi un diamètre de 12 à 15 millimètres. La branche *T'* est reliée à un tube courbe, *t*, qui descend jusqu'au fond du ballon *b*, et s'y termine en pointe effilée ; l'autre extrémité de *t* reçoit un caoutchouc dans lequel est engagé un tube, *t'*, qui plonge dans un vase, *V*, où le liquide à évaporer sera versé par fractions successives ; une pince, *p*, règle l'ouverture du caoutchouc. *T''* est relié avec un serpentín en plomb, *S*, noyé dans un réfrigérant. La distillation devant se faire à basse température, la différence de température entre la vapeur et l'eau du réfrigérant sera faible ; par conséquent, le serpentín devra présenter une surface relativement considérable : on lui donne 10 mètres de long, sur 18 à 20 millimètres de diamètre intérieur. En *q* est une tubulure de 1 centimètre de diamètre, portant un bout de tube en caoutchouc ; son usage sera indiqué bientôt. Une trompe à mercure, *Q*, du modèle le plus simple, peut être mise en relation avec le serpentín au moyen d'un tube en plomb, *q*, étiré à la filière ; elle est

destinée, non pas à faire le vide dans l'appareil, mais seulement à l'entretenir quand il aura été fait par un procédé plus expéditif ; elle remplit le rôle de la *pompe à vide* dans les appareils des sucreries. Elle appelle, avec les gaz dégagés en *b*, les liquides condensés dans le serpentín, liquides que l'on recueille en totalité, en coiffant l'extrémité du tube capillaire d'un entonnoir, *e*, relié à un tube qui conduit les liquides dans un vase, M. Enfin un grand ballon, B, de 5 à 6 litres, surmonté d'un tube en verre, est placé sur un fourneau, dans le voisinage du serpentín, en sorte que l'extrémité du tube puisse être mise en relation avec le serpentín par la tubulure *v*.

Pour faire fonctionner cet ensemble, on procède de la manière suivante :

On verse, en *b*, 200 à 300 centimètres cubes d'eau distillée, et en B, 3 litres d'eau ordinaire ; on relie *b* à T par le caoutchouc *a*, et B à la tubulure *v* ; puis on chauffe les deux ballons : le tube *q* de la trompe est détaché du serpentín ; V est vide ; la pince *p* est fermée ; le réfrigérant ne contient pas d'eau. B et *b* étant arrivés à l'ébullition, l'air est chassé, d'abord de leur intérieur, puis progressivement du serpentín, à mesure qu'il s'échauffe ; puis, la vapeur s'échappe de son extrémité. A partir de ce moment, on prolonge le chauffage pendant 5 minutes, après lesquelles on enfonce dans l'extrémité du serpentín le bouchon en caoutchouc du tube *q*, et aussitôt, pinçant d'une main le caoutchouc qui relie la tubulure *v* au tube du ballon, on en retire celui-ci pour le remplacer par un obturateur en verre ; après quoi, pour être assuré contre toute rentrée d'air de ce côté, on introduit la tubulure et son appendice dans un tube plein d'eau, suspendu par un fil de métal au tube SS. On éteint ensuite le feu sous le ballon *b*, et tout est prêt pour la distillation à exécuter. Après avoir rempli le réfrigérant d'eau versée à seau, et

Fig. 16. — Appareil distillatoire de L. Liebig

ouvert le robinet qui règle le renouvellement de l'eau autour du serpentín, on remplit V de liquide à distiller et on ouvre avec précaution la pince *p*; le liquide se précipite en *b* et y entre aussitôt en ébullition, grâce à un reste de chaleur. Quand il y a dépassé suffisamment le niveau d'une plaque de tôle percée d'un trou rond, sur laquelle repose le ballon et qui limite la surface de chauffe, on rallume le feu sous *b* et on met la trompe à mercure en marche. Dès lors l'opérateur n'a plus qu'à porter sa surveillance sur les points suivants : régler la pince *p* de manière que le niveau en *b* demeure à peu près constant; alimenter V de liquide à distiller; régler l'écoulement du mercure dans la trompe, de telle sorte que tout le liquide distillé soit expulsé avec les gaz dégagés; régler l'accès de l'eau dans le réfrigérant, de telle sorte qu'elle ne s'échauffe que d'un petit nombre de degrés.

On peut donner à la combustion, sous *b*, la même énergie que si l'on distillait dans l'air : avec un ballon de 2 litres, on arrive à volatiliser 1 litre et demi d'eau à l'heure. La seule cause de retard est la viscosité de certains liquides à la surface desquels se forme une mousse trop persistante. L'ébullition est constamment régulière si l'introduction du liquide est continue ; celui-ci contient toujours, en effet, assez de gaz dissous pour déterminer la vaporisation ; aussi l'extrémité effilée du tube d'introduction est-elle toujours le principal point de départ des bulles de vapeur. Il est assez curieux de voir une ébullition violente au-dessus d'un feu très-vif, et de sentir à peine une impression de chaleur quand on pose la main sur le ballon. Schlœsing a distillé ainsi, à diverses reprises, 5 litres d'eau d'égout en 2 heures, sans dépasser la température de 28°, alors que celle de l'eau versée dans le réfrigérant atteignait 18°, et sans perdre une quantité appréciable de l'ammoniaque vaporisée.

Quand la quantité de liquide à distiller est près d'être épuisée, on diminue progressivement le feu en même temps que l'alimentation et on règle l'un et l'autre de telle sorte que le ballon soit presque à sec quand la dernière goutte de liquide y pénètre ; de nouveau liquide arrive ainsi jusqu'au dernier moment, et tout soubresaut dangereux est évité ; mais pour s'opposer à l'échauffement des dépôts, il est nécessaire de restreindre de plus en plus la surface de chauffe, en remplaçant la plaque de tôle par d'autres plaques dont l'évidement est moindre.

Pour terminer l'opération, on retire du serpentin le bouchon du tube *q*, de manière à rendre l'air progressivement ; puis on sépare du tube *T* le ballon *b*, dont le contenu est extrait par des décantations et rinçages ; les matières précipitées adhèrent peu à la paroi ; les acides, les alcalis, du sable pesé, etc., sont employés, suivant les cas, pour en recueillir les dernières traces.

444. — Dosage de l'acide nitrique. — (Addition au § 34, à la fin de la page 37). — Le dosage acidimétrique présente toujours une légère erreur en moins lorsqu'on l'exécute immédiatement après la condensation des vapeurs nitreuses ; la conversion du bioxyde d'azote en acide nitrique n'est pas encore complète, une fraction de l'azote demeurant à l'état d'acide azoteux ; or, ce dernier, on le sait, forme avec la chaux un sel à réaction alcaline ; et sa neutralisation *apparente*, indiquée par le tournesol, a lieu bien avant la neutralisation réelle. Mais, au bout de 24 heures, l'acide nitreux est complètement converti en acide nitrique, dans les conditions de l'expérience ; il suffit donc, pour éviter toute erreur, de boucher le ballon et de remettre au lendemain l'essai acidimétrique.

Il convient, en conséquence, pour ne pas interrompre une série de dosages, de posséder un certain nombre de ballons étirés ; il est prudent, avant l'emploi, d'y faire

bouillir de l'acide sulfurique pour éliminer toute trace de l'alcali du verre.

445. — Papier réactif de la fuchsine. — (Addition au § 340, p. 354.) — Lainville et Roy ont fait breveter un papier spécial pour déceler la fuchsine dans les vins, ce papier est vendu sous le nom de « PAPIER ŒNOCRINE ». On trempe le papier pendant deux secondes dans le vin suspect ; comparativement, on plonge une bande du même papier dans du vin pur et l'on dépose les deux bandes sur du papier à filtrer blanc. De faibles quantités de fuchsine colorent le papier réactif en rose plus ou moins prononcé, tandis que le vin pur lui communique un gris bleuâtre. Ce procédé, d'un emploi facile, peut fournir une indication utile, mais il ne dispensera pas de la recherche par la laine, si l'on veut affirmer d'une façon certaine la présence de la fuchsine dans le vin.

446. — Procédé à l'arséniate de soude. (Addition au § 340.) — Lainville et Roy se servent également, pour déceler la présence de la fuchsine, d'une solution d'arséniate tribasique de soude, formée par la dissolution de 250 grammes d'arséniate dans un litre d'eau distillée.

A 10 centimètres cubes du vin suspect, on ajoute 20 centimètres cubes de cette solution et l'on étend de 30 centimètres d'eau distillée. Le vin exempt de fuchsine prend, avec ce réactif, une teinte violet sale ; le vin fuchsiné vire au rouge carmin, d'autant plus accentué que le vin renferme plus de fuchsine.

TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES

INSTRUCTION SUR L'EMPLOI DE CES TABLES.

I. — Table des équivalents employés dans l'ouvrage.

II. — Table des coefficients pour le calcul des analyses. — La deuxième colonne portant en tête *Substance trouvée* contient les facteurs par lesquels il faut multiplier le poids des corps, donné par la balance, pour connaître le poids équivalent de la substance cherchée. Exemple : on dose l'acide phosphorique dans 1 gramme d'une substance quelconque, on a obtenu 0^{gr},241 de phosphate de fer $\text{PhO}^5\text{F}^2\text{O}^3$; pour connaître le poids d'acide phosphorique contenu dans un gramme de cette matière, on effectuera le produit $(0,47 \times 0,241)$; le poids correspondant d'acide phosphorique est égal à 0^{gr},12177.

III. — Table pour le calcul du phosphate tribasique. — Ayant dosé, dans 100 grammes d'un superphosphate, 13^{gr},52 d'acide phosphorique soluble, on trouvera facilement à l'aide de cette table le taux correspondant de phosphate tribasique rendu soluble, en multipliant 13,52 par le facteur 2,1835. Si l'on se contente d'une approximation, très-suffisante dans beaucoup de cas, un simple coup d'œil sur la table montre que 13^{gr},52 d'acide phosphorique correspondent à 29^{gr},5 environ de phosphate tribasique.

IV. — Table pour le calcul de l'ammoniaque, du sulfate d'ammoniaque et des nitrates de soude et de potasse, d'après le poids de l'azote. — Elle donne immédiatement, pour chaque fraction de 0,25 d'azote contenue dans un des quatre corps azotés inscrits en haut de la table, le taux correspondant d'ammoniaque, de sulfate d'ammoniaque, de nitrate de soude et de nitrate de potasse.

V. — Table pour le calcul de l'azote dosé en volume. — Elle est accompagnée d'un texte explicatif.

VI. — Table pour les analyses de nitrates. — Cette table est destinée à rendre inutile tout calcul pour la fixation : 1° du taux d'azote; 2° du taux de nitrate pur dans un nitrate de soude ou de potasse du commerce, analysé par la méthode de Schloësing. Cette table a été calculée seulement pour des nitrates renfermant plus de 72 p. 100 de nitrate pur, le commerce et l'agriculture n'ayant jamais à faire analyser des nitrates à plus bas titre. Les nombres en caractères gras (colonne 1 et 5 de chaque page) indiquent le nombre de centimètres cubes de bioxyde d'azote provenant de la décomposition, par le protochlorure de fer, de 5 centimètres cubes d'une solution du nitrate à analyser renfermant, par litre, 66 grammes de sel s'il s'agit de nitrate de soude, et 80 grammes si l'on a affaire à du nitrate de potasse. Le nombre placé en tête de la page indique le volume de bioxyde d'azote provenant de la décomposition de 5 centimètres cubes de liqueur normale de nitrate de soude ou de potasse, mesuré à la même pression et à la même température que le volume de gaz obtenu dans la décomposition des nitrates à analyser.

Un exemple fera comprendre le maniement de cette table :

D'une part, 5 centimètres cubes de solution normale

de nitrate de soude ont donné 94 centimètres cubes de bioxyde d'azote à la température et à la pression auxquelles on a opéré.

. De l'autre, 5 centimètres cubes d'une solution de nitrate de soude du commerce (66 grammes par litre) ont fourni 85^{cc},5 de bioxyde d'azote à la même température et à la même pression.

On cherche la table portant en tête le nombre 94^{cc}, et en regard du nombre 85^{cc},5 (5^e colonne) on trouve 90,95 et dans la colonne suivante 14,981 ; d'après cela, le nitrate analysé renferme 90,95 p. 100 de nitrate pur et 14,981 p. 100 d'azote. Si, pour obtenir les mêmes volumes respectifs (94^{cc} et 85^{cc},5) de bioxyde d'azote, c'est du nitrate de potasse au lieu de nitrate de soude qu'on analyse, le nitrate essayé contient 90,95 p. 100 de nitrate de potasse et 12,608 p. 100 d'azote.

VII. — Table pour le dosage des nitrates dans les engrais composés. — Cette table porte en tête de de chaque page *Nitrate de soude*, ce sel ayant été choisi comme terme de comparaison pour la mesure des volumes de bioxyde d'azote obtenus dans l'analyse des engrais complexes. Les indications de la table ne commencent qu'à partir de 50 centimètres cubes de bioxyde d'azote mesuré, c'est-à-dire qu'il faut s'arranger, comme je l'ai dit § 233, de manière à obtenir toujours au moins 50 centimètres cubes de bioxyde d'azote, dans la décomposition par le protochlorure de fer.

On se sert de cette table de la manière suivante :

Supposons que 20 centimètres cubes de solution concentrée d'un engrais complexe, correspondant à 10 grammes d'engrais à analyser, fournissent 55^{cc},5 de bioxyde d'azote, 5 centimètres cubes de liqueur normale d' $\text{AzO}^s \text{NaO}$ donnant, à la même température et à la même pression,

92 centimètres cubes de bioxyde. Dans la table portant en tête 92 centimètres cubes (p. 470), on trouve en regard de 55,5 (1^{re} colonne), 32^{msr},78895 : cela signifie que 20 centimètres cubes de la liqueur employée (soit 10 grammes d'engrais), renferment 32^{msr},78895 d'azote à l'état nitrique. 100 grammes d'engrais contiennent, d'après cela, 0^{sr},328 d'azote à l'état d'acide nitrique, soit 0,328 p. 100. On voit combien sont minimales les quantités d'azote nitrique qu'on peut doser par ce procédé, car, si 20 centimètres cubes, au lieu de correspondre à 10 grammes d'engrais, représentent un gramme seulement de matière première, on arrive, sans la moindre difficulté à doser l'azote nitrique dans un engrais complexe à moins de $\frac{1}{10000}$ près, (0^{sr},0328 pour 100 grammes). Que l'azote nitrique provienne de nitrate de potasse ou de nitrate de soude, dans un engrais complexe, on n'a pas à modifier la méthode; le taux de la potasse, s'il y en a, est indiqué par l'analyse de la partie soluble de l'engrais et entre en ligne de compte dans la fixation de la valeur vénale de l'engrais.

VIII et IX. — **Tables pour l'analyse des betteraves.** — La première table donne les corrections à faire pour la température.

La deuxième table indique la richesse saccharine approximative des jus d'après leur densité.

X et XI. — **Tables pour l'examen du lait.** — La première (table X) sert à déterminer la densité réelle du lait *entier*, étant données l'indication du lacto-densimètre et celle du thermomètre.

La deuxième (table XI) sert au même usage pour le lait *bleu*, c'est-à-dire privé de sa crème.

HYDROGÈNE \doteq 1

Aluminium. . .	Al.	13.7	Magnésium. . .	Mg.	12.0
Antimoine . . .	Sb.	122.0	Manganèse. . .	Mn.	27.5
Argent	Ag.	108.0	Mercure. . . .	Hg.	100.0
Arsenic	As.	75.0	Molybdène. . .	Mo.	48.0
Azote	Az.	14.0	Nickel	Ni.	29.5
Baryum.	Ba.	68.5	Or.	Au.	197.0
Bismuth.	Bi.	210.0	Oxygène.	O.	8.0
Bore	B.	10.9	Palladium . . .	Pd.	53.3
Brome	Br.	80.0	Phosphore. . .	P.	31.0
Cadmium	Cd.	56.0	Platine	Pt.	98.7
Calcium.	Ca.	20.0	Plomb	Pb.	103.5
Carbone.	C.	6.0	Potassium . . .	K.	39.1
Chlore	Cl.	35.5	Rubidium . . .	Rb.	85.4
Chrome	Cr.	26.7	Sélénium . . .	Se.	39.7
Cobalt	Co.	29.5	Silicium.	Si.	21.0
Cæsium.	Cs.	133.0	Sodium	Na.	23.0
Cuivre	Cu.	31.7	Soufre	S.	16.0
Étain.	Sn.	59.0	Strontium . . .	Sr.	43.8
Fer.	Fe.	28.0	Tellure	Te.	64.0
Fluor.	Fl.	19.0	Thallium . . .	Tl.	204.0
Glucinium. . .	Gl.	7.0	Titane	Ti.	25.0
Hydrogène. . .	H.	1.0	Uranium.	Ur.	60.0
Iode	I.	127.0	Vanadium . . .	Va.	68.6
Lithium.	L.	7.0	Zinc	Zn.	32.6

SUBSTANCE CHERCHÉE.	SUBSTANCE TROUVÉE,
Acide acétique. $2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4)$.	SO^3 . 1.500
— acétique. $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$.	CO^2 . 1.364
— arsénieux AsO^3 .	AsS^3 . 0.805
— arsénique AsO^5 .	AsS^3 . 0.935
— carbonique. CO^2 .	CaO, CO^2 . 0.440
— carbonique. CO^2 .	BaO, CO^2 . 0.223
— carbonique. CO^2 .	PbO, CO^2 . 0.165
— chlorhydrique . . . HCl .	CO^2 . 0.830
— chlorhydrique . . . 2HCl .	SO^3 . 0.912
— chlorhydrique . . . HCl .	AgCl . 0.2542
— malique. $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{10}$.	SO^3 . 1.675
— nitrique. AzO^5 .	(AzH^3) . 3.176
— nitrique. AzO^5 .	$2(\text{CO}^2)$. 1.228
— nitrique. AzO^5 .	SO^3 . 1.350
— nitrique. AzO^5 .	Az . 3.857
— phosphorique . . . PhO^5 .	$\text{PhO}^5\text{Fe}^2\text{O}^3$. 0.470
— phosphorique. . . PhO^5 .	2MgOPhO^5 . 0.640
— phosphorique. . . PhO^5 .	PhO^53CaO . 0.458
— phosphorique. . . PhO^5 .	$\text{PhO}^5, \text{Al}^2\text{O}^3$. 0.582
— sulfurique. SO^3 .	$\text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$. 0.635
— sulfurique. SO^3 .	BaO, SO^3 . 0.343
— tartrique $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{12}$.	SO^3 . 1.875
Ammoniaque (AzH^3) .	$\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{PtCl}^2$. 0.0761
Ammoniaque AzH^3 .	AzH^4Cl . 0.318
Ammoniaque (AzH^3) .	Az . 1.214
Ammonium (oxyde d'). . (AzH^4O) .	$\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{PtCl}^2$. 0.1164
Argent. Ag .	AgCl . 0.753
Argent (oxyde d') . . . AgO .	AgCl . 0.8085

SUBSTANCE CHERCHÉE.	SUBSTANCE TROUVÉE.
Azote Az.	AzH^3 . 0.823
Azote Az.	(AzH^4Cl) , PtCl^2 , 0.0627
Azote Az.	SO^3 . 0.350
Azote Az.	Platine du chlorure doub. 0.1415
Baryte BaO.	CO^2 . 3.477
Baryte BaO.	BaO.CO^2 . 0.777
Baryte BaO.	BaO.SO^3 . 0.657
Calcium Ca.	CaO . 0.7142
Carbonate de chaux . . . (CaO.CO^2)	SO^3 . 1.728
— de magnésie . . MgO.CO^2 .	CO^2 . 1.909
— de magnésie . . $2(\text{MgO.CO}^2)$.	2MgO.PbO^2 . 0.757
— de potasse . . KO.CO^2 .	CO^2 . 3.142
— de potasse . . KO.CO^2 .	SO^3 . 1.728
— de soude . . NaO.CO^2 .	SO^3 . 1.325
— de soude . . NaO.CO^2 .	CO^2 . 2.409
Carbone C.	CO^2 . 0.273
Chaux CaO.	CO^2 . 1.273
Chaux CaO.	CaO.CO^2 . 0.560
Chaux CaO.	CaO.SO^3 . 0.412
Chlore Cl.	AgCl . 0.247
Chlorure de potassium . KCl.	KCl.PtCl^2 . 0.305
Cuivre Cu.	CuO . 0.798
Étain Sn.	SnO . 0.803
Fer Fe.	FeO . 0.778
Fer 2Fe .	Fe^2O^3 . 0.700
Fer Fe.	$\text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + \text{FeO.SO}^3$. 0.143
Fer (protoxyde) . . . 2FeO .	Fe^2O^3 . 0.900
Fer (peroxyde) . . . Fe^2O^3 .	2FeO . 1.111

SUBSTANCE CHERCHÉE.	SUBSTANCE TROUVÉE.
Fer (peroxyde). Fe^2O^3 .	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PhO}^5$ 0.530
Fécule. $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$.	$\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ 0.900
Humique (substance)	CO^2 0.471
Humique (substance)	C. 1.724
Magnésie. 2MgO .	2MgOPhO^5 0.360
Magnésie. MgO .	MgO.SO^3 0.334
Manganèse (protoxyde) . 3MnO .	Mn^3O^4 0.930
— (peroxyde). . MnO^3 .	Mn^3O^4 1.035
Potasse KO .	(KCl). 0.632
Potasse KO .	CO^2 2.141
Potasse KO .	SO^3 1.178
Potasse KO .	KO.SO^3 0.541
Potasse KO .	KCl.PtCl^2 0.193
Plomb Pb .	PbO.SO^3 0.683
Protéique (matière).	Az. 6.250
Soude NaO .	NaCl 0.530
Soude NaO .	NaOCO^2 0.585
Soude NaO .	NaO.SO^3 0.437
Soude NaO .	NaO.AzO^5 0.365
Sucre de canne $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$.	$\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ 0.950
— de lait $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}+\text{H}^0$	($\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$). 1.000
— de raisin $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{12}$.	$\text{CuO.SO}^3+5\text{aq}$ 0.144
— de raisin $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{11}$.	5CuO 0.453
Sucre de canne $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$.	CuO 0.430
Sulfate de chaux. CaO.SO^3 .	CaO.CO^2 1.320
Sulfate de chaux. CaO.SO^3 .	SO^3 1.700
Zinc. Zn .	ZnO 0.803

III. — Calcul du phosphate tribasique. 441

1	2.183	34	74.222	67	146.261
2	4.367	35	76.405	68	148.444
3	6.549	36	78.488	69	150.627
4	8.732	37	80.771	70	152.810
5	10.915	38	82.954	71	154.993
6	13.098	39	85.137	72	157.176
7	15.281	40	87.320	73	159.359
8	17.468	41	89.503	74	161.542
9	19.647	42	91.686	75	163.725
10	21.830	43	93.869	76	165.908
11	24.013	44	96.052	77	168.091
12	26.196	45	98.235	78	170.274
13	28.379	46	100.418	79	172.457
14	30.562	47	102.601	80	174.640
15	32.745	48	104.784	81	176.823
16	34.928	49	106.967	82	179.006
17	37.711	50	109.150	83	181.189
18	39.294	51	111.353	84	183.372
19	41.477	52	113.516	85	185.555
20	43.660	53	115.699	86	187.738
21	45.863	54	117.882	87	189.921
22	48.026	55	120.065	88	192.104
23	50.209	56	122.248	89	194.287
24	52.392	57	124.431	90	196.470
25	54.575	58	126.614	91	198.653
26	56.758	59	128.797	92	200.836
27	58.941	60	130.980	93	203.019
28	61.124	61	133.163	94	205.202
29	63.307	62	135.346	95	207.385
30	65.490	63	137.529	96	209.568
31	67.673	64	139.712	97	211.751
32	69.856	65	141.895	98	213.934
33	72.039	66	144.078	99	216.117

TAUX D'AZOTE p. 100.	AzH ³ p. 100.	AzH ³ SO ³ HO p. 100.	NaO.AzO ⁵ p. 100.	KO.AzO ⁵ p. 100.	TAUX D'AZOTE p. 100.
1.00	1.214	4.714	6.072	7.219	1.00
1.25	1.516	5.892	7.589	9.024	1.25
1.50	1.821	7.071	9.107	10.829	1.50
1.75	2.123	8.249	10.625	12.634	1.75
2.00	2.429	9.428	12.143	14.439	2.00
2.25	2.703	10.606	13.661	16.244	2.25
2.50	3.036	11.785	15.179	18.049	2.50
2.75	3.331	12.963	16.697	19.854	2.75
3.00	3.643	14.142	18.215	21.659	3.00
3.25	3.945	15.320	19.733	23.464	3.25
3.50	4.250	16.449	21.251	25.269	3.50
3.75	4.552	17.677	22.768	27.074	3.75
4.00	4.857	18.856	24.286	28.879	4.00
4.25	5.159	20.034	25.804	30.684	4.25
4.50	5.464	21.213	27.322	32.489	4.50
4.75	5.766	22.391	28.840	34.294	4.75
5.00	6.071	23.570	30.358	36.099	5.00
5.25	6.373	24.748	31.876	37.904	5.25
5.50	6.679	25.927	33.394	39.709	5.50
5.75	6.981	27.105	34.912	41.514	5.75
6.00	7.286	28.284	36.430	43.319	6.00
6.25	7.588	29.462	37.947	45.124	6.25
6.50	7.893	30.641	39.465	46.929	6.50
6.75	8.195	31.819	40.983	48.734	6.75
7.00	8.500	32.998	42.501	50.539	7.00
7.25	8.802	34.176	44.019	52.344	7.25
7.50	9.107	35.355	45.537	54.149	7.50
7.75	9.409	36.533	47.055	55.954	7.75

TAUX D'AZOTE p. 100.	AzH ³ p. 100.	AzH ³ SO ³ HO p. 100.	NaO.AzO ^s p. 100.	KO.AzO ^s p. 100.	TAUX D'AZOTE p. 100.
8.00	9.714	37.712	48.573	57.759	8.75
8.25	10.017	38.890	50.091	59.564	8.00
8.50	10.321	40.069	51.609	61.369	8.25
8.75	10.624	41.247	53.126	63.174	8.50
9.00	10.929	42.426	54.644	64.979	9.00
9.25	11.231	43.604	56.162	66.784	9.25
9.50	11.536	44.783	57.680	68.589	9.50
9.75	11.838	45.961	59.198	70.394	9.75
10.00	12.143	47.140	60.716	72.199	10.00
10.25	12.445	48.318	62.234	74.004	10.25
10.50	12.750	49.497	63.752	75.809	10.50
10.75	13.053	50.675	65.270	77.614	10.75
11.00	13.357	51.854	66.788	79.419	11.00
11.25	13.660	53.032	68.305	81.224	11.25
11.50	13.964	54.211	69.823	83.029	11.50
11.75	14.267	55.389	71.341	84.834	11.75
12.00	14.572	56.568	72.859	86.639	12.00
12.25	14.874	57.746	74.377	88.444	12.25
12.50	15.179	58.925	75.895	90.249	12.50
12.75	15.481	60.103	77.413	92.054	12.75
13.00	15.786	61.282	78.931	93.859	13.00
13.25	16.089	62.460	80.449	95.664	13.25
13.50	16.393	63.639	81.967	97.469	13.50
13.75	16.696	64.817	83.484	99.274	13.75
14.00	17.000	66.996	85.002	14.00
14.25	17.303	67.174	86.520	14.25
14.50	17.607	68.353	88.038	14.50

444 **Table des composés azotés. (Fin.)**

TAUX D'AZOTE p. 100.	AzH ³ p. 100.	AzH ³ SO ³ HO p. 100.	NaO.AzO ⁵ p. 100.	KO.AzO ⁵ p. 100.	TAUX D'AZOTE p. 100.
14.75	17.910	69.531	89.556	14.75
15.00	18.214	70.716	91.074	15.00
15.25	18.517	71.888	92.592	15.25
15.50	18.822	73.067	94.100	15.50
15.75	19.125	74.245	95.628	15.75
16.00	19.429	75.424	97.146	16.00
16.25	19.732	76.602	98.663
16.50	20.036	77.781
16.75	20.339	78.959
17.00	20.643	80.138
17.25	20.946	81.316
17.50	21.250	82.495
17.75	21.553	83.673
18.00	21.857	84.852
18.25	22.161	86.030
18.50	22.464	87.209
18.75	22.768	88.387
19.00	23.072	89.566
19.25	23.375	90.744
19.50	23.679	91.923
19.75	23.982	93.101
20.00	24.286	94.280
20.25	24.589	95.458
20.50	24.893	96.637
20.75	25.197	97.815
21.00	25.500	98.994
21.21	25.755	100.000

V. — Calcul de l'azote dosé en volume. 445

T.	COEFFICIENTS.	T.	COEFFICIENTS.
0°	0.00000165289	16°	0.00000156121
1	0.00000164685	17	0.00000155582
2	0.00000164085	18	0.00000155047
3	0.00000163489	19	0.00000154515
4	0.00000162898	20	0.00000153986
5	0.00000162311	21	0.00000153462
6	0.00000161728	22	0.00000152941
7	0.00000161149	23	0.00000152423
8	0.00000160574	24	0.00000151909
9	0.00000160004	25	0.00000151398
10	0.00000159438	26	0.00000150891
11	0.00000158875	27	0.00000150387
12	0.00000158317	28	0.00000149887
13	0.00000157762	29	0.00000149389
14	0.00000157211	30	0.00000148896
15	0.00000156665		

Pour abréger les calculs, Brown (*Journ. of the chim. Soc.* 2^e série, t. III, p. 210) a dressé une table pour les températures comprises entre 0 et 30 degrés, donnant avec 11 décimales la valeur résultant de la formule :

$$\frac{0,0012562}{(1 + 0,00367 T) 760}$$

Pour obtenir en grammes le poids de l'azote trouvé en volume, il suffit de multiplier le nombre de centimètres cubes trouvés par la pression observée et le produit par le coefficient inscrit dans le tableau, en regard de la température observée.

Supposons qu'on ait mesuré 53 centimètres cubes d'azote à 15 degrés centigrades et à la pression 743^{mm},3, ces 53 centimètres cubes pèsent : 0^{gr},00000156665 × 53 × 743,3 = 0^{gr},061718.

VI. — Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 90^{cc} de AzO³.

AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
65.0	72.22	11.895	10.010	77.5	86.11	14.182	11.934
65.5	72.77	- 986	- 087	78.0	86.66	- 274	12.011
66.0	73.33	12.078	- 164	78.5	87.22	- 365	- 088
66.5	73.88	- 169	- 241	79.0	87.77	- 457	- 165
67.0	74.44	- 261	- 318	79.5	88.33	- 548	- 241
67.5	74.99	- 352	- 395	80.0	88.88	- 640	- 318
68.0	75.55	- 444	- 472	80.5	89.44	- 731	- 395
68.5	76.11	- 535	- 549	81.0	89.99	- 823	- 472
69.0	76.66	- 627	- 626	81.5	90.55	- 914	- 549
69.5	77.22	- 718	- 703	82.0	91.11	15.006	- 626
70.0	77.77	- 810	- 780	82.5	91.66	- 097	- 703
70.5	78.33	- 901	- 857	83.0	92.22	- 189	- 780
71.0	78.88	- 993	- 934	83.5	92.77	- 280	- 857
71.5	79.44	13.084	11.010	84.0	93.33	- 372	- 934
72.0	79.99	- 176	- 087	84.5	93.88	- 463	13.011
72.5	80.55	- 267	- 164	85.0	94.44	- 555	- 088
73.0	81.11	- 359	- 241	85.5	94.99	- 646	- 165
73.5	81.66	- 450	- 318	86.0	95.55	- 738	- 241
74.0	82.22	- 542	- 395	86.5	96.11	- 829	- 318
74.5	82.77	- 633	- 472	87.0	96.66	- 921	- 395
75.0	83.33	- 725	- 549	87.5	97.22	16.012	- 472
75.5	83.88	- 816	- 626	88.0	97.77	- 104	- 549
76.0	84.44	- 908	- 703	88.5	98.33	- 195	- 626
76.5	84.99	- 999	- 780	89.0	98.88	- 287	- 703
77.0	85.55	14.091	- 857	89.5	99.44	- 378	- 780

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 90^{cc},5 de AzO³.

AZO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AZO ² en cent cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .
65.5	72.37	11.920	10.032	78.0	86.18	14.195	11.946
66.0	72.92	12.011	- 108	78.5	86.74	- 286	12.023
66.5	73.48	- 102	- 185	79.0	87.29	- 377	- 099
67.0	74.03	- 193	- 261	79.5	87.84	- 468	- 176
67.5	74.58	- 284	- 338	80.0	88.39	- 559	- 253
68.0	75.13	- 375	- 415	80.5	88.95	- 650	- 329
68.5	75.69	- 466	- 491	81.0	89.50	- 741	- 406
69.0	76.24	- 556	- 568	81.5	90.05	- 832	- 482
69.5	76.79	- 648	- 644	82.0	90.60	- 923	- 559
70.0	77.34	- 739	- 721	82.5	91.16	15.014	- 635
70.5	77.90	- 830	- 797	83.0	91.71	- 105	- 712
71.0	78.45	- 921	- 874	83.5	92.26	- 196	- 789
71.5	79.00	13.012	- 951	84.0	92.81	- 287	- 865
72.0	79.55	- 103	11.027	84.5	93.36	- 378	- 942
72.5	80.11	- 194	- 104	85.0	93.92	- 469	13.018
73.0	80.66	- 285	- 180	85.5	94.47	- 560	- 095
73.5	81.21	- 376	- 257	86.0	95.02	- 651	- 172
74.0	81.76	- 467	- 334	86.5	95.57	- 742	- 248
74.5	82.32	- 558	- 410	87.0	96.13	- 833	- 325
75.0	82.87	- 649	- 487	87.5	96.68	- 924	- 401
75.5	83.42	- 740	- 563	88.0	97.23	16.015	- 478
76.0	83.97	- 831	- 640	88.5	97.78	- 106	- 554
76.5	84.53	- 922	- 716	89.0	98.34	- 197	- 631
77.0	85.08	14.013	- 793	89.5	98.89	- 288	- 708
77.5	85.63	- 104	- 870	90.0	99.44	- 397	- 784

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 91^{cc} de AzO³.

AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .
66.0	72.52	11.945	10.053	78.5	86.26	14.208	11.957
66.5	73.07	12.035	- 129	79.0	86.81	- 298	12.033
67.0	73.62	- 126	- 205	79.5	87.36	- 389	- 109
67.5	74.17	- 217	- 281	80.0	87.91	- 479	- 185
68.0	74.72	- 307	- 357	80.5	88.46	- 570	- 262
68.5	75.27	- 398	- 434	81.0	89.01	- 660	- 338
69.0	75.82	- 488	- 510	81.5	89.56	- 751	- 414
69.5	76.37	- 579	- 586	82.0	90.10	- 841	- 490
70.0	76.92	- 669	- 662	82.5	90.65	- 932	- 566
70.5	77.47	- 760	- 738	83.0	91.20	15.022	- 642
71.0	78.02	- 850	- 814	83.5	91.75	- 113	- 719
71.5	78.57	- 941	- 891	84.0	92.30	- 203	- 795
72.0	79.12	13.031	- 967	84.5	92.85	- 294	- 871
72.5	79.67	- 122	11.043	85.0	93.40	- 384	- 947
73.0	80.21	- 212	- 119	85.5	93.95	- 475	13.023
73.5	80.76	- 303	- 195	86.0	94.50	- 567	- 099
74.0	81.31	- 393	- 271	86.5	95.05	- 656	- 176
74.5	81.86	- 484	- 348	87.0	95.60	- 746	- 252
75.0	82.41	- 574	- 424	87.5	96.15	- 835	- 328
75.5	82.96	- 665	- 500	88.0	96.70	- 927	- 404
76.0	83.51	- 755	- 576	88.5	97.25	16.018	- 480
76.5	84.06	- 846	- 652	89.0	97.80	- 108	- 556
77.0	84.61	- 936	- 728	89.5	98.35	- 199	- 633
77.5	85.16	14.027	- 805	90.0	98.90	- 289	- 709
78.0	85.71	- 117	- 881	90.5	99.45	- 380	- 785

Table des nitrates.5^{cc} de liqueur normale donnent 91^{cc},5 AzO³.

AZO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AZO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
66.5	72.67	11.970	10.073	79.0	86.33	14.220	11.967
67.0	73.22	12.060	- 149	79.5	86.88	- 310	12.043
67.5	73.77	- 150	- 225	80.0	87.43	- 400	- 119
68.0	74.31	- 240	- 301	80.5	87.97	- 490	- 195
68.5	74.86	- 330	- 376	81.0	88.52	- 580	- 270
69.0	75.40	- 420	- 452	81.5	89.07	- 670	- 346
69.5	75.95	- 510	- 528	82.0	89.61	- 760	- 422
70.0	76.50	- 600	- 604	82.5	90.16	- 850	- 498
70.5	77.04	- 690	- 679	83.0	90.70	- 940	- 573
71.0	77.59	- 780	- 755	83.5	91.25	15.030	- 649
71.5	78.14	- 870	- 831	84.0	91.80	- 120	- 725
72.0	78.68	- 960	- 907	84.5	92.34	- 210	- 801
72.5	79.23	13.050	- 983	85.0	92.89	- 300	- 876
73.0	79.78	- 140	11.058	85.5	93.44	- 390	- 952
73.5	80.32	- 230	- 134	86.0	93.98	- 480	13.028
74.0	80.87	- 320	- 210	86.5	94.53	- 570	- 104
74.5	81.42	- 410	- 286	87.0	95.08	- 660	- 179
75.0	81.96	- 500	- 361	87.5	95.62	- 750	- 255
75.5	82.51	- 590	- 437	88.0	96.17	- 840	- 313
76.0	83.05	- 680	- 513	88.5	96.72	- 930	- 407
76.5	83.60	- 770	- 589	89.0	97.26	16.020	- 482
77.0	84.15	- 860	- 664	89.5	97.81	- 110	- 558
77.5	84.69	- 950	- 740	90.0	98.36	- 200	- 634
78.0	85.24	14.040	- 816	90.5	98.90	- 290	- 710
78.5	85.79	- 130	- 892	91.0	99.45	- 380	- 785

Table des nitrates.

5cc de liqueur normale donnent 92° de AzO^3 .

AzO^3 en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO^3 en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO^5	de KO, AzO^5			de NaO, AzO^5	de KO, AzO^5
67.0	72.82	11.994	10.094	79.5	86.41	14.232	11.977
67.5	73.36	12.084	- 169	80.0	86.95	- 322	12.053
68.0	73.91	- 173	- 245	80.5	87.49	- 411	- 128
68.5	74.45	- 263	- 320	81.0	88.04	- 501	- 203
69.0	74.99	- 352	- 395	81.5	88.58	- 590	- 279
69.5	75.54	- 442	- 471	82.0	89.12	- 680	- 354
70.0	76.08	- 531	- 546	82.5	89.67	- 769	- 429
70.5	76.62	- 621	- 621	83.0	90.21	- 859	- 505
71.0	77.17	- 710	- 697	83.5	90.76	- 948	- 580
71.5	77.71	- 800	- 772	84.0	91.30	15.038	- 655
72.0	78.26	- 889	- 847	84.5	91.84	- 127	- 731
72.5	78.80	- 979	- 923	85.0	92.39	- 217	- 806
73.0	79.34	13.068	- 998	85.5	92.93	- 306	- 881
73.5	79.89	- 158	11.073	86.0	93.47	- 396	- 957
74.0	80.43	- 247	- 149	86.5	94.02	- 485	13.032
74.5	80.97	- 337	- 224	87.0	94.56	- 575	- 107
75.0	81.52	- 426	- 299	87.5	95.10	- 664	- 183
75.5	82.06	- 516	- 375	88.0	95.65	- 754	- 258
76.0	82.60	- 605	- 450	88.5	96.19	- 843	- 333
76.5	83.15	- 695	- 525	89.0	96.73	- 933	- 409
77.0	83.69	- 784	- 601	89.5	97.28	16.022	- 484
77.5	84.23	- 874	- 676	90.0	97.82	- 112	- 559
78.0	84.78	- 964	- 751	90.5	98.36	- 201	- 635
78.5	85.32	14.053	- 827	91.0	98.91	- 291	- 710
79.0	85.86	- 143	- 902	91.5	99.45	- 380	- 785

Table des nitrates.5^{cc} de liqueur normale donnent 92^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
67.5	72.97	12.018	10.114	80.0	86.48	14.244	11.987
68.0	73.51	- 107	- 189	80.5	87.02	- 333	12.062
68.5	74.05	- 196	- 264	81.0	87.56	- 422	- 137
69.0	74.59	- 285	- 339	81.5	88.10	- 511	- 212
69.5	75.13	- 374	- 414	82.0	88.64	- 600	- 287
70.0	75.67	- 463	- 489	82.5	89.18	- 689	- 362
70.5	76.21	- 552	- 564	83.0	89.72	- 778	- 437
71.0	76.75	- 642	- 639	83.5	90.27	- 867	- 512
71.5	77.29	- 731	- 714	84.0	90.81	- 956	- 587
72.0	77.83	- 820	- 789	84.5	91.35	15.045	- 662
72.5	78.37	- 909	- 864	85.0	91.89	- 134	- 737
73.0	78.91	- 998	- 938	85.5	92.43	- 223	- 811
73.5	79.45	13.087	11.013	86.0	92.97	- 312	- 886
74.0	79.99	- 176	- 088	86.5	93.51	- 401	- 961
74.5	80.51	- 265	- 163	87.0	94.05	- 490	13.036
75.0	81.08	- 354	- 238	87.5	94.59	- 579	- 111
75.5	81.62	- 443	- 313	88.0	95.13	- 668	- 186
76.0	82.16	- 532	- 388	88.5	95.67	- 757	- 261
76.5	82.70	- 621	- 463	89.0	96.21	- 846	- 336
77.0	83.24	- 710	- 538	89.5	96.75	- 935	- 411
77.5	83.78	- 799	- 613	90.0	97.29	16.024	- 486
78.0	84.32	- 888	- 688	90.5	97.83	- 113	- 561
78.5	84.86	- 977	- 763	91.0	98.37	- 202	- 636
79.0	85.40	14.066	- 838	91.5	98.91	- 291	- 711
79.5	85.94	- 155	- 912	92.0	99.45	- 380	- 785

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 93^{cc} de AzO².

AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ²	de KO, AzO ²			de NaO, AzO ²	de KO, AzO ²
68.0	73.11	12.042	10.134	80.5	86.55	14.255	11.997
68.5	73.65	- 131	- 209	81.0	87.09	- 344	12.072
69.0	74.19	- 219	- 283	81.5	87.63	- 433	- 146
69.5	74.73	- 308	- 358	82.0	88.17	- 521	- 221
70.0	75.26	- 396	- 432	82.5	88.70	- 610	- 295
70.5	75.80	- 485	- 507	83.0	89.24	- 698	- 370
71.0	76.34	- 573	- 581	83.5	89.78	- 787	- 444
71.5	76.88	- 662	- 656	84.0	90.32	- 875	- 519
72.0	77.41	- 750	- 731	84.5	90.86	- 964	- 593
72.5	77.95	- 839	- 805	85.0	91.39	15.052	- 668
73.0	78.49	- 928	- 880	85.5	91.93	- 141	- 742
73.5	79.03	13.016	- 954	86.0	92.47	- 229	- 817
74.0	79.56	- 105	11.029	86.5	93.01	- 318	- 891
74.5	80.10	- 193	- 103	87.0	93.54	- 406	- 966
75.0	80.64	- 282	- 178	87.5	94.08	- 495	13.040
75.5	81.18	- 370	- 252	88.0	94.62	- 583	- 115
76.0	81.71	- 459	- 327	88.5	95.16	- 672	- 189
76.5	82.25	- 547	- 401	89.0	95.69	- 760	- 264
77.0	82.79	- 636	- 476	89.5	96.23	- 849	- 338
77.5	83.33	- 724	- 550	90.0	96.77	- 938	- 413
78.0	83.87	- 813	- 625	90.5	97.31	16.026	- 487
78.5	84.40	- 901	- 699	91.0	97.84	- 115	- 562
79.0	84.94	- 990	- 774	91.5	98.38	- 203	- 636
79.5	85.48	14.078	- 848	92.0	98.92	- 292	- 711
80.0	86.02	- 167	- 923	92.5	99.46	- 380	- 785

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 93^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³			de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³
68.5	73.26	12.066	10.154	81.0	86.63	14.267	12.007
69.0	73.79	- 154	- 229	81.5	87.16	- 355	- 081
69.5	74.33	- 242	- 303	82.0	87.69	- 443	- 155
70.0	74.86	- 330	- 377	82.5	88.23	- 531	- 229
70.5	75.40	- 418	- 451	83.0	88.76	- 619	- 303
71.0	75.93	- 506	- 525	83.5	89.30	- 707	- 377
71.5	76.46	- 594	- 599	84.0	89.83	- 795	- 451
72.0	77.00	- 682	- 673	84.5	90.37	- 883	- 525
72.5	77.53	- 770	- 747	85.0	90.90	- 971	- 599
73.0	78.07	- 858	- 821	85.5	91.44	15.059	- 673
73.5	78.60	- 946	- 895	86.0	91.97	- 147	- 748
74.0	79.14	13.034	- 969	86.5	92.51	- 235	- 822
74.5	79.67	- 122	11.043	87.0	93.04	- 323	- 896
75.0	80.21	- 210	- 118	87.5	93.58	- 411	- 970
75.5	80.74	- 298	- 192	88.0	94.11	- 499	13.044
76.0	81.28	- 386	- 266	88.5	94.65	- 587	- 118
76.5	81.81	- 475	- 340	89.0	95.18	- 675	- 192
77.0	82.35	- 563	- 414	89.5	95.72	- 763	- 266
77.5	82.88	- 651	- 488	90.0	96.25	- 851	- 340
78.0	83.42	- 739	- 562	90.5	96.79	- 939	- 414
78.5	83.95	- 827	- 636	91.0	97.32	16.028	- 488
79.0	84.49	- 915	- 710	91.5	97.86	- 116	- 563
79.5	85.02	14.003	- 784	92.0	98.39	- 204	- 637
80.0	85.56	- 091	- 858	92.5	98.92	- 292	- 711
85.5	86.09	- 179	- 933	93.0	99.46	- 380	- 785

Table des nitrates.5^{cc} de liqueur normale donnent 94^{cc} de AzO².

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³			de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³
69.0	73.40	12.090	10.174	81.5	86.70	14.280	12.018
69.5	73.93	- 177	- 248	82.0	87.43	- 368	- 092
70.0	74.46	- 265	- 322	82.5	87.76	- 455	- 165
70.5	74.99	- 352	- 395	83.0	88.29	- 543	- 239
71.0	75.53	- 440	- 469	83.5	88.82	- 631	- 313
71.5	76.06	- 528	- 543	84.0	89.36	- 718	- 387
72.0	76.59	- 615	- 617	84.5	89.89	- 806	- 460
72.5	77.12	- 703	- 690	85.0	90.42	- 893	- 534
73.0	77.65	- 790	- 764	85.5	90.95	- 981	- 608
73.5	78.19	- 878	- 838	86.0	91.48	15.069	- 681
74.0	78.72	- 966	- 912	86.5	92.02	- 156	- 755
74.5	79.25	13.053	- 985	87.0	92.55	- 244	- 829
75.0	79.78	- 141	11.059	87.5	93.08	- 332	- 903
75.5	80.31	- 229	- 133	88.0	93.61	- 419	- 976
76.0	80.85	- 316	- 207	88.5	94.14	- 507	13.050
76.5	81.38	- 404	- 280	89.0	94.68	- 594	- 124
77.0	81.91	- 491	- 354	89.5	95.21	- 682	- 198
77.5	82.44	- 579	- 428	90.0	95.74	- 770	- 271
78.0	82.97	- 667	- 502	90.5	96.27	- 857	- 345
78.5	83.51	- 754	- 575	91.0	96.80	- 945	- 419
79.0	84.04	- 842	- 649	91.5	97.34	16.033	- 493
79.5	84.57	- 930	- 723	92.0	97.87	- 120	- 566
80.0	85.10	14.017	- 797	92.5	98.40	- 208	- 640
80.5	85.63	- 105	- 870	93.0	98.93	- 295	- 714
81.0	86.17	- 192	- 944	93.5	99.46	- 383	- 788

Table des nitrates.5^{cc} de liqueur normale donnent 94^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³			de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³
69.5	73.54	12.113	10.194	82.0	86.77	14.293	12.029
70.0	74.07	- 200	- 267	82.5	87.30	- 380	- 102
70.5	74.60	- 287	- 340	83.0	87.83	- 467	- 175
71.0	75.13	- 374	- 414	83.5	88.35	- 554	- 249
71.5	75.66	- 461	- 487	84.0	88.88	- 642	- 322
72.0	76.19	- 549	- 561	84.5	89.41	- 729	- 396
72.5	76.71	- 636	- 634	85.0	89.94	- 816	- 469
73.0	77.24	- 723	- 707	85.5	90.47	- 903	- 542
73.5	77.77	- 810	- 781	86.0	91.00	- 991	- 616
74.0	78.30	- 897	- 854	86.5	91.53	15.078	- 689
74.5	78.83	- 985	- 928	87.0	92.06	- 165	- 762
75.0	79.36	13.072	11.001	87.5	92.59	- 252	- 836
75.5	79.89	- 159	- 074	88.0	93.12	- 339	- 909
76.0	80.42	- 246	- 148	88.5	93.65	- 427	- 983
76.5	80.95	- 334	- 221	89.0	94.17	- 514	13.056
77.0	81.48	- 421	- 295	89.5	94.70	- 601	- 129
77.5	82.01	- 508	- 368	90.0	95.23	- 688	- 203
78.0	82.53	- 595	- 441	90.5	95.76	- 775	- 276
78.5	83.06	- 682	- 515	91.0	96.29	- 863	- 350
79.0	83.59	- 770	- 588	91.5	96.82	- 950	- 423
79.5	84.12	- 857	- 662	92.0	97.35	16.037	- 496
80.0	84.65	- 944	- 735	92.5	97.88	- 124	- 570
80.5	85.18	14.031	- 808	93.0	98.41	- 211	- 643
81.0	85.71	- 118	- 882	93.5	98.94	- 299	- 717
81.5	86.24	- 206	- 955	94.0	99.47	- 383	- 790

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 95^{cc} de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE par p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO	de KO, AzO			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .
70.0	73.68	12.136	10.213	82.5	86.84	14.302	12.036
70.5	74.21	- 222	- 286	83.0	87.36	- 388	- 109
71.0	74.73	- 309	- 359	83.5	87.89	- 475	- 182
71.5	75.26	- 396	- 432	84.0	88.42	- 562	- 255
72.0	75.78	- 482	- 505	84.5	88.94	- 648	- 327
72.5	76.31	- 569	- 578	85.0	89.47	- 735	- 400
73.0	76.84	- 656	- 651	85.5	89.99	- 821	- 473
73.5	77.36	- 742	- 723	86.0	90.52	- 908	- 546
74.0	77.89	- 829	- 796	86.5	91.05	- 995	- 619
74.5	78.42	- 916	- 869	87.0	91.57	15.081	- 692
75.0	78.94	13.002	- 942	87.5	92.10	- 168	- 765
75.5	79.47	- 089	11.015	88.0	92.63	- 255	- 838
76.0	79.99	- 175	- 088	88.5	93.15	- 341	- 911
76.5	80.52	- 262	- 161	89.0	93.68	- 428	- 984
77.0	81.05	- 349	- 234	89.5	94.21	- 515	13.057
77.5	81.57	- 435	- 307	90.0	94.73	- 601	- 129
78.0	82.10	- 522	- 380	90.5	95.26	- 688	- 202
78.5	82.63	- 609	- 453	91.0	95.78	- 775	- 275
79.0	83.15	- 695	- 526	91.5	96.31	- 861	- 348
79.5	83.68	- 782	- 598	92.0	96.84	- 948	- 421
80.0	84.21	- 868	- 671	92.5	97.36	16.034	- 494
80.5	84.73	- 955	- 744	93.0	97.89	- 121	- 567
81.0	85.26	14.042	- 817	93.5	98.42	- 208	- 640
81.5	85.78	- 128	- 890	94.0	98.94	- 295	- 713
82.0	86.31	- 215	- 963	94.5	99.47	- 384	- 786

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 95^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
70.5	73.82	12.158	10.232	83.0	86.91	14.316	12.048
71.0	74.34	- 244	- 305	83.5	87.43	- 402	- 121
71.5	74.86	- 331	- 377	84.0	87.95	- 488	- 193
72.0	75.39	- 417	- 450	84.5	88.48	- 575	- 266
72.5	75.91	- 504	- 523	85.0	89.00	- 661	- 338
73.0	76.43	- 590	- 595	85.5	89.52	- 747	- 411
73.5	76.96	- 676	- 668	86.0	90.05	- 834	- 484
74.0	77.48	- 762	- 740	86.5	90.57	- 920	- 556
74.5	78.01	- 849	- 813	87.0	91.09	15.006	- 629
75.0	78.53	- 935	- 886	87.5	91.62	- 093	- 702
75.5	79.05	13.021	- 958	88.0	92.14	- 179	- 774
76.0	79.58	- 108	11.031	88.5	92.67	- 265	- 847
76.5	80.10	- 194	- 104	89.0	93.19	- 351	- 919
77.0	80.62	- 280	- 176	89.5	93.71	- 438	- 992
77.5	81.15	- 366	- 249	90.0	94.24	- 524	13.065
78.0	81.67	- 453	- 322	90.5	94.76	- 610	- 137
78.5	82.19	- 539	- 394	91.0	95.28	- 697	- 210
79.0	82.72	- 625	- 467	91.5	95.81	- 783	- 283
79.5	83.24	- 712	- 539	92.0	96.33	- 869	- 355
80.0	83.76	- 798	- 612	92.5	96.85	- 956	- 428
80.5	84.29	- 884	- 685	93.0	97.38	16.042	- 501
81.0	84.81	- 971	- 757	93.5	97.90	- 128	- 573
81.5	85.34	14.057	- 830	94.0	98.42	- 215	- 646
82.0	85.86	- 143	- 903	94.5	98.95	- 301	- 718
82.5	86.38	- 230	- 975	95.0	99.47	- 387	- 791

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 96^{cc} de AzO³

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
71.0	73.95	12.181	10.251	83.5	86.97	14.326	12.056
71.5	74.47	- 266	- 323	84.0	87.49	- 412	- 129
72.0	74.99	- 352	- 395	84.5	88.02	- 497	- 201
72.5	75.52	- 438	- 468	85.0	88.54	- 583	- 273
73.0	76.04	- 524	- 540	85.5	89.06	- 669	- 345
73.5	76.56	- 610	- 612	86.0	89.58	- 755	- 417
74.0	77.08	- 695	- 684	86.5	90.10	- 841	- 490
74.5	77.60	- 781	- 756	87.0	90.62	- 927	- 562
75.0	78.12	- 867	- 829	87.5	91.14	15.012	- 634
75.5	78.64	- 953	- 901	88.0	91.66	- 098	- 706
76.0	79.16	13.039	- 973	88.5	92.18	- 184	- 779
76.5	79.68	- 125	11.045	89.0	92.70	- 270	- 851
77.0	80.20	- 210	- 118	89.5	93.22	- 356	- 923
77.5	80.72	- 296	- 190	90.0	93.74	- 441	- 995
78.0	81.24	- 382	- 262	90.5	94.27	- 527	13.067
78.5	81.77	- 468	- 334	91.0	94.79	- 613	- 140
79.0	82.29	- 554	- 406	91.5	95.31	- 699	- 212
79.5	82.81	- 639	- 479	92.0	95.83	- 785	- 284
80.0	83.33	- 725	- 551	92.5	96.35	- 870	- 356
80.5	83.85	- 811	- 623	93.0	96.87	- 956	- 428
81.0	84.37	- 897	- 695	93.5	97.39	16.042	- 501
81.5	84.89	- 983	- 767	94.0	97.91	- 128	- 573
82.0	85.41	14.068	- 840	94.5	98.43	- 214	- 645
82.5	85.93	- 154	- 912	95.0	98.95	- 300	- 717
83.0	86.45	- 240	- 984	95.5	99.47	- 385	- 790

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 96^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
71.5	74.09	12.203	10.270	84.0	87.04	14.336	12.065
72.0	74.61	- 288	- 341	84.5	87.56	- 421	- 136
72.5	75.12	- 373	- 413	85.0	88.08	- 506	- 208
73.0	75.64	- 459	- 485	85.5	88.60	- 592	- 280
73.5	76.16	- 544	- 557	86.0	89.11	- 677	- 352
74.0	76.68	- 629	- 629	86.5	89.63	- 762	- 424
74.5	77.20	- 715	- 700	87.0	90.15	- 848	- 495
75.0	77.71	- 800	- 772	87.5	90.67	- 933	- 567
75.5	78.23	- 885	- 844	88.0	91.19	15.018	- 639
76.0	78.75	- 971	- 916	88.5	91.70	- 104	- 711
76.5	79.27	13.056	- 988	89.0	92.22	- 189	- 783
77.0	79.79	- 141	11.059	89.5	92.74	- 274	- 854
77.5	80.31	- 227	- 131	90.0	93.26	- 360	- 926
78.0	80.82	- 312	- 203	90.5	93.78	- 445	- 998
78.5	81.34	- 397	- 275	91.0	94.29	- 530	13.070
79.0	81.86	- 483	- 347	91.5	94.81	- 616	- 142
79.5	82.38	- 568	- 418	92.0	95.33	- 701	- 214
80.0	82.90	- 653	- 490	92.5	95.85	- 786	- 285
80.5	83.41	- 739	- 562	93.0	96.37	- 871	- 357
81.0	83.93	- 824	- 634	93.5	96.89	- 957	- 429
81.5	84.45	- 909	- 706	94.0	97.40	16.042	- 501
82.0	84.97	- 994	- 777	94.5	97.92	- 127	- 573
82.5	85.49	14.080	- 849	95.0	98.44	- 213	- 645
83.0	86.00	- 165	- 921	95.5	98.96	- 298	- 716
83.5	86.52	- 250	- 993	96.0	99.48	- 383	- 790

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 97^{cc} de AzO².

AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵ .
72.0	74.22	12.225	10.288	84.5	87.11	14.345	12.073
72.5	74.74	- 310	- 360	85.0	87.62	- 430	- 144
73.0	75.25	- 395	- 431	85.5	88.14	- 515	- 216
73.5	75.77	- 479	- 502	86.0	88.65	- 600	- 287
74.0	76.28	- 564	- 574	86.5	89.17	- 685	- 358
74.5	76.80	- 649	- 645	87.0	89.69	- 770	- 430
75.0	77.31	- 734	- 717	87.5	90.20	- 854	- 501
75.5	77.83	- 819	- 788	88.0	90.72	- 939	- 573
76.0	78.34	- 903	- 859	88.5	91.23	15.024	- 644
76.5	78.86	- 988	- 931	89.0	91.75	- 109	- 715
77.0	79.38	13.073	11.002	89.5	92.26	- 194	- 787
77.5	79.89	- 158	- 073	90.0	92.78	- 279	- 858
78.0	80.41	- 243	- 145	90.5	93.29	- 363	- 929
78.5	80.92	- 328	- 216	91.0	93.81	- 448	13.001
79.0	81.44	- 412	- 288	91.5	94.32	- 533	- 072
79.5	81.95	- 497	- 359	92.0	94.84	- 618	- 144
80.0	82.47	- 582	- 430	92.5	95.36	- 703	- 215
80.5	82.98	- 667	- 502	93.0	95.87	- 787	- 286
81.0	83.50	- 752	- 573	93.5	96.39	- 872	- 358
81.5	84.01	- 837	- 645	94.0	96.90	- 957	- 429
82.0	84.53	- 921	- 716	94.5	97.42	16.042	- 501
82.5	85.05	14.006	- 787	95.0	97.93	- 127	- 572
83.0	85.56	- 091	- 859	95.5	98.45	- 212	- 643
83.5	86.08	- 176	- 930	96.0	98.96	- 296	- 715
84.0	86.59	- 261	12.001	96.5	99.48	- 381	- 786

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 97^{cc},5 de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³			de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³
72.5	74.35	12.247	10.306	85.0	87.17	14.359	12.084
73.0	74.87	- 331	- 378	85.5	87.69	- 443	- 155
73.5	75.38	- 416	- 449	86.0	88.20	- 528	- 226
74.0	75.89	- 500	- 520	86.5	88.71	- 612	- 298
74.5	76.41	- 585	- 591	87.0	89.23	- 697	- 369
75.0	76.92	- 669	- 662	87.5	89.74	- 781	- 440
75.5	77.43	- 754	- 733	88.0	90.25	- 866	- 511
76.0	77.94	- 838	- 804	88.5	90.76	- 950	- 582
76.5	78.46	- 923	- 875	89.0	91.28	15.035	- 653
77.0	78.97	13.007	- 946	89.5	91.79	- 119	- 724
77.5	79.48	- 092	11.018	90.0	92.30	- 204	- 795
78.0	79.99	- 176	- 089	90.5	92.82	- 288	- 866
78.5	80.51	- 261	- 160	91.0	93.33	- 373	- 937
79.0	81.02	- 345	- 231	91.5	93.84	- 457	13.009
79.5	81.53	- 430	- 302	92.0	94.35	- 542	- 080
80.0	82.05	- 514	- 373	92.5	94.87	- 626	- 151
80.5	82.56	- 599	- 444	93.0	95.38	- 711	- 222
81.0	83.07	- 683	- 515	93.5	95.89	- 795	- 293
81.5	83.58	- 768	- 586	94.0	96.41	- 880	- 364
82.0	84.10	- 852	- 658	94.5	96.92	- 964	- 435
82.5	84.61	- 937	- 729	95.0	97.43	16.049	- 506
83.0	85.12	14.021	- 800	95.5	97.94	- 133	- 577
83.5	85.64	- 105	- 871	96.0	98.46	- 218	- 649
84.0	86.15	- 190	- 942	96.5	98.97	- 302	- 720
84.5	86.66	- 274	12.013	97.0	99.48	- 387	- 791

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 98^{cc} de AzO³.

AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de	de			de	de
		NaO, AzO ³	KO, AzO ³ .			NaO, AzO ³	KO, AzO ³ .
73.0	74.48	12.268	10.325	85.5	87.24	14.372	12.095
73.5	75.00	- 352	- 395	86.0	87.75	- 456	- 166
74.0	75.51	- 437	- 466	86.5	88.26	- 541	- 237
74.5	76.02	- 521	- 537	87.0	88.77	- 625	- 308
75.0	76.53	- 605	- 608	87.5	89.28	- 709	- 379
75.5	77.04	- 689	- 679	88.0	89.79	- 793	- 450
76.0	77.55	- 773	- 750	88.5	90.30	- 877	- 520
76.5	78.06	- 857	- 820	89.0	90.81	- 961	- 591
77.0	78.57	- 942	- 891	89.5	91.32	15.046	- 662
77.5	79.08	13.026	- 962	90.0	91.83	- 130	- 733
78.0	79.59	- 110	11.033	90.5	92.34	- 214	- 804
78.5	80.10	- 194	- 104	91.0	92.85	- 298	- 875
79.0	80.61	- 278	- 175	91.5	93.36	- 382	- 945
79.5	81.12	- 362	- 245	92.0	93.87	- 466	13.016
80.0	81.63	- 447	- 316	92.5	94.38	- 551	- 087
80.5	82.14	- 531	- 387	93.0	94.89	- 635	- 158
81.0	82.65	- 615	- 458	93.5	95.40	- 719	- 229
81.5	83.16	- 699	- 529	94.0	95.91	- 803	- 300
82.0	83.67	- 783	- 600	94.5	96.42	- 887	- 370
82.5	84.18	- 867	- 670	95.0	96.93	- 971	- 441
83.0	84.69	- 951	- 741	95.5	97.44	16.056	- 512
83.5	85.20	14.036	- 812	96.0	97.95	- 140	- 583
84.0	85.71	- 120	- 883	96.5	98.46	- 224	- 654
84.5	86.22	- 204	- 954	97.0	98.97	- 308	- 725
85.0	86.73	- 288	12.025	97.5	99.48	- 392	- 795

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 98^{cc},5 de AzO².

AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ² en cent.cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
73.5	74.61	12.290	10.343	86.0	87.30	14.381	12.103
74.0	75.12	- 373	- 413	86.5	87.81	- 465	- 173
74.5	75.63	- 457	- 483	87.0	88.32	- 549	- 244
75.0	76.14	- 541	- 554	87.5	88.83	- 632	- 314
75.5	76.64	- 624	- 624	88.0	89.34	- 716	- 385
76.0	77.15	- 708	- 695	88.5	89.84	- 800	- 455
76.5	77.66	- 792	- 765	89.0	90.35	- 883	- 526
77.0	78.17	- 875	- 836	89.5	90.86	- 967	- 596
77.5	78.68	- 959	- 906	90.0	91.37	15.051	- 666
78.0	79.18	13.043	- 976	90.5	91.87	- 134	- 737
78.5	79.69	- 126	11.047	91.0	92.38	- 218	- 807
79.0	80.20	- 210	- 117	91.5	92.89	- 302	- 878
79.5	80.71	- 294	- 188	92.0	93.40	- 385	- 948
80.0	81.21	- 377	- 258	92.5	93.90	- 469	13.018
80.5	81.72	- 461	- 328	93.0	94.41	- 553	- 089
81.0	82.23	- 545	- 399	93.5	94.92	- 636	- 159
81.5	82.74	- 628	- 469	94.0	95.43	- 720	- 230
82.0	83.24	- 712	- 540	94.5	95.93	- 804	- 300
82.5	83.75	- 796	- 610	95.0	96.44	- 887	- 371
83.0	84.26	- 879	- 681	95.5	96.95	- 971	- 441
83.5	84.77	- 963	- 751	96.0	97.46	16.055	- 511
84.0	85.27	14.047	- 821	96.5	97.96	- 138	- 582
84.5	85.78	- 130	- 892	97.0	98.47	- 222	- 652
85.0	86.29	- 214	- 962	97.5	98.98	- 306	- 723
85.5	86.80	- 298	12.033	98.0	99.49	- 389	- 793

Table des nitrates.

5^{cc} de liqueur normale donnent 99^{cc} AzO³.

AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵			de NaO, AzO ⁵	de KO, AzO ⁵
74.0	74.74	12.311	10.360	86.5	87.37	14.392	12.112
74.5	75.25	- 394	- 430	87.0	87.87	- 475	- 182
75.0	75.75	- 477	- 501	87.5	88.38	- 559	- 252
75.5	76.26	- 560	- 571	88.0	88.88	- 642	- 322
76.0	76.76	- 644	- 641	88.5	89.39	- 725	- 392
76.5	77.27	- 727	- 711	89.0	89.89	- 808	- 462
77.0	77.77	- 810	- 781	89.5	90.40	- 892	- 533
77.5	78.28	- 894	- 851	90.0	90.90	- 975	- 603
78.0	78.78	- 977	- 921	90.5	91.41	15.058	- 673
78.5	79.29	13.060	- 991	91.0	91.91	- 141	- 743
79.0	79.79	- 143	11.061	91.5	92.42	- 225	- 813
79.5	80.30	- 227	- 131	92.0	92.92	- 308	- 883
80.0	80.80	- 310	- 201	92.5	93.43	- 391	- 953
80.5	81.31	- 393	- 271	93.0	93.93	- 475	13.023
81.0	81.81	- 476	- 341	93.5	94.44	- 558	- 093
81.5	82.32	- 560	- 411	94.0	94.94	- 641	- 163
82.0	82.82	- 643	- 482	94.5	95.45	- 724	- 233
82.5	83.33	- 726	- 552	95.0	95.95	- 808	- 303
83.0	83.83	- 809	- 622	95.5	96.46	- 891	- 373
83.5	84.34	- 893	- 692	96.0	96.96	- 974	- 443
84.0	84.84	- 976	- 762	96.5	97.47	16.057	- 514
84.5	85.35	14.059	- 832	97.0	97.97	- 141	- 584
85.0	85.85	- 142	- 902	97.5	98.48	- 224	- 654
85.5	86.36	- 226	- 972	98.0	98.98	- 307	- 724
86.0	86.86	- 309	12.042	98.5	99.49	- 390	- 794

Table des nitrates.5^{cc} de liqueur normale donnent 99^{cc},5 de AzO³

AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100		AzO ³ en cent. cub.	NITRATE pur p. 100.	AZOTE pour 100	
		de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³			de NaO, AzO ³	de KO, AzO ³
74.5	74.87	12.332	10.378	87.0	87.43	14.403	12.121
75.0	75.37	- 414	- 448	87.5	87.93	- 486	- 191
75.5	75.87	- 497	- 517	88.0	88.44	- 568	- 261
76.0	76.38	- 580	- 587	88.5	88.94	- 651	- 330
76.5	76.88	- 663	- 657	89.0	89.44	- 734	- 400
77.0	77.38	- 746	- 727	89.5	89.94	- 817	- 470
77.5	77.88	- 829	- 796	90.0	90.45	- 900	- 539
78.0	78.39	- 912	- 866	90.5	90.95	- 983	- 609
78.5	78.89	- 994	- 936	91.0	91.45	15.066	- 679
79.0	79.39	13.077	11.006	91.5	91.95	- 148	- 749
79.5	79.89	- 160	- 075	92.0	92.46	- 231	- 818
80.0	80.40	- 243	- 145	92.5	92.96	- 314	- 888
80.5	80.90	- 326	- 215	93.0	93.46	- 397	- 958
81.0	81.40	- 409	- 284	93.5	93.96	- 480	13.027
81.5	81.90	- 491	- 354	94.0	94.47	- 563	- 097
82.0	82.41	- 574	- 424	94.5	94.97	- 645	- 167
82.5	82.91	- 657	- 494	95.0	95.47	- 728	- 237
83.0	83.41	- 740	- 563	95.5	95.97	- 811	- 306
83.5	83.91	- 823	- 633	96.0	96.48	- 894	- 376
84.0	84.42	- 906	- 703	96.5	96.98	- 977	- 446
84.5	84.92	- 989	- 772	97.0	97.48	16.060	- 516
85.0	85.42	14.071	- 842	97.5	97.98	- 143	- 585
85.5	85.92	- 154	- 912	98.0	98.49	- 225	- 655
86.0	86.43	- 237	- 982	98.5	98.99	- 308	- 725
86.5	86.93	- 320	12.051	99.0	99.49	- 391	- 795

VII. — Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 90^{cc} AzO² = 0^{gr},0543529 Az.

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{90} = 0^{gr},000603921$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	30.19605	60.5	36.53722	70.5	42.57643	80.5	48.61564
50.5	- 49801	61.0	- 83918	71.0	- 87839	81.0	- 91760
51.0	- 79997	61.5	37.14114	71.5	43.18035	81.5	49.21956
51.5	31.10193	62.0	- 44310	72.0	- 48231	82.0	- 52152
52.0	- 40389	62.5	- 74506	72.5	- 78427	82.5	- 82348
52.5	- 70585	63.0	38.04702	73.0	44.08623	83.0	50.12544
53.0	32.00781	63.5	- 34898	73.5	- 38819	83.5	- 42740
53.5	- 30977	64.0	- 65094	74.0	- 69015	84.0	- 72936
54.0	- 61173	64.5	- 95290	74.5	- 99211	84.5	51.03132
54.5	- 91369	65.0	39.25486	75.0	45.29407	85.0	- 33328
55.0	33.21565	65.5	- 55682	75.5	- 59603	85.5	- 63524
55.5	- 51761	66.0	- 85878	76.0	- 89799	86.0	- 93720
56.0	- 81957	66.5	40.16074	76.5	46.19995	86.5	52.23916
56.5	34.12153	67.0	- 46270	77.0	- 50191	87.0	- 54112
57.0	- 42349	67.5	- 76466	77.5	- 80387	87.5	- 84308
57.5	- 72545	68.0	41.06662	78.0	47.10583	88.0	53.14504
58.0	35.02741	68.5	- 36858	78.5	- 40779	88.5	- 44700
58.5	- 32937	69.0	- 67054	79.0	- 70975	89.0	- 74896
59.0	- 63133	69.5	- 97250	79.5	48.01171	89.5	54.05092
59.5	- 93329	70.0	42.27447	80.0	- 31368	90.0	- 35289
60.0	36.23526						

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 90^{cc} AzO² = 0^{gr},0548529 Az.

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{90,5} = 0^{gr},000600384$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	30.02920	60.5	36.33533	71.0	42.64146	81.0	48.64730
50.5	- 32949	61.0	- 63562	71.5	- 94175	81.5	- 94759
51.0	- 62978	61.5	- 93591	72.0	43.24204	82.0	49.24788
51.5	- 93007	62.0	37.23620	72.5	- 54234	82.5	- 54818
52.0	31.23036	62.5	- 53650	73.0	- 84263	83.0	- 84847
52.5	- 53066	63.0	- 83679	73.5	44.14292	83.5	50.14876
53.0	- 83095	63.5	38.13708	74.0	- 44321	84.0	- 44905
53.5	32.13124	64.0	- 43737	74.5	- 74350	84.5	- 74934
54.0	- 43153	64.5	- 73766	75.0	45.04380	85.0	51.04964
54.5	- 73182	65.0	39.03796	75.5	- 34409	85.5	- 34993
55.0	33.03212	65.5	- 33825	76.0	- 64438	86.0	- 65022
55.5	- 33241	66.0	- 63854	76.5	- 94467	86.5	- 95051
56.0	- 63270	66.5	- 93883	77.0	46.24496	87.0	52.25080
56.5	- 93299	67.0	40.23912	77.5	- 54526	87.5	- 55110
57.0	34.23328	67.5	- 53942	78.0	- 84555	88.0	- 85139
57.5	- 53358	68.0	- 83971	78.5	47.14584	88.5	53.15168
58.0	- 83387	68.5	41.14000	79.0	- 44613	89.0	- 45197
58.5	35.13416	69.0	- 44029	79.5	- 74642	89.5	- 75226
59.0	- 43445	69.5	- 74058	80.0	48.04672	90.0	54.05256
59.5	- 73474	70.0	42.04088	80.5	- 34701	90.5	- 35285
60.0	36.03504	70.5	- 34117				

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 91^{cc} de AzO^3 1^{cc} de AzO^3 contient $\frac{0,0543529}{91} = 0,000597284$ azote.

AzO^3	mm.	AzO^3	Azote.	AzO^3	Azote.	AzO^3	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.86420	60.5	36.13568	71.0	42.40716	81.5	48.67864
50.5	30.16284	61.0	- 43432	71.5	- 70580	82.0	- 97728
51.0	- 46148	61.5	- 73296	72.0	43.00444	82.5	49.27593
51.5	- 76012	62.0	37.03160	72.5	- 30309	83.0	- 57457
52.0	31.05876	62.5	- 33025	73.0	- 60173	83.5	- 87321
52.5	- 35741	63.0	- 62889	73.5	- 90037	84.0	50.17185
53.0	- 65605	63.5	- 92753	74.0	44.19901	84.5	- 47049
53.5	- 95469	64.0	38.22617	74.5	- 49765	85.0	- 76914
54.0	32.25333	64.5	- 52481	75.0	- 79630	85.5	51.06778
54.5	- 55197	65.0	- 82346	75.5	45.09494	86.0	- 36642
55.0	- 85062	65.5	39.12210	76.0	- 39358	86.5	- 66506
55.5	33.14926	66.0	- 42074	76.5	- 69222	87.0	- 96370
56.0	- 44790	66.5	- 71938	77.0	- 99086	87.5	52.26235
56.5	- 74654	67.0	40.01802	77.5	46.28951	88.0	- 56099
57.0	34.04518	67.5	- 31667	78.0	- 58815	88.5	- 85963
57.5	- 34383	68.0	- 61531	78.5	- 88679	89.0	53.15827
58.0	- 64247	68.5	- 91395	79.0	47.18543	89.5	- 45691
58.5	- 94111	69.0	41.21259	79.5	- 48407	90.0	- 75556
59.0	35.23975	69.5	- 51123	80.0	- 78272	90.5	54.05420
59.5	- 53839	70.0	- 80988	80.5	48.08136	91.0	- 35284
60.0	- 83704	70.5	42.10852	81.0	- 38		

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 91^{cc},5 de AzO³1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0513529}{91,5} = 0^{\text{gr}},000594020$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.70100	60.5	35.93821	71.0	42.17542	81.5	48.41263
50.5	- 99801	61.0	36.23522	71.5	- 47243	82.0	- - 70964
51.0	30.29502	61.5	- 53223	72.0	- 76944	82.5	49.00665
51.5	- 59203	62.0	- 82924	72.5	43.06645	83.0	- - 30366
52.0	- 88904	62.5	37.12625	73.0	- 36346	83.5	- 60067
52.5	31.18605	63.0	- 42326	73.5	- 66047	84.0	- 89768
53.0	- 48306	63.5	- 72027	74.0	- 95748	84.5	50.19469
53.5	- 78007	64.0	38.01728	74.5	44.25449	85.0	- 49170
54.0	32.07708	64.5	- 31429	75.0	- 55150	85.5	- 78871
54.5	- 37409	65.0	- 61130	75.5	- 84851	86.0	51.08572
55.0	- 67110	65.5	- 90831	76.0	45.14552	86.5	- 38273
55.5	- 96811	66.0	39.20532	76.5	- 44253	87.0	- 67974
56.0	33.26512	66.5	- 50233	77.0	- 73954	87.5	- 97675
56.5	- 56213	67.0	- 79934	77.5	46.03655	88.0	52.27376
57.0	- 85914	67.5	40.09635	78.0	- 33356	88.5	- 57077
57.5	34.15515	68.0	- 39336	78.5	- 63057	89.0	- 86778
58.0	- 45316	68.5	- 69037	79.0	- 92758	89.5	53.16479
58.5	- 75017	69.0	- 98738	79.5	47.22459	90.0	- 46180
59.0	35.04718	69.5	41.28439	80.0	- 52160	90.5	- 75881
59.5	- 34419	70.0	- 58140	80.5	- 81861	91.0	54.05582
60.0	- 64120	70.5	- 87841	81.0	48.11562	91.5	- 35283

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 92^{cc} de AzO^3 1^{cc} de AzO^3 contient $\frac{0,0543529}{92} = 0,000590799$ azote.

AzO^2	Azote.	AzO^2	Azote.	AzO^2	Azote.	AzO^2	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.53960	61.0	36.03881	71.5	42.24162	82.0	48.44494
50.5	- 83499	61.5	- 33370	72.0	- 53702	82.5	- 74034
51.0	30.13039	62.0	- 62910	72.5	- 83242	83.0	49.03573
51.5	- 42578	62.5	- 92450	73.0	43.12781	83.5	- 33113
52.0	- 72118	63.0	37.21989	73.5	- 42321	84.0	- 62652
52.5	31.01658	63.5	- 51529	74.0	- 71860	84.5	- 92192
53.0	- 31197	64.0	- 81068	74.5	44.01400	85.0	50.21732
53.5	- 60737	64.5	38.10608	75.0	- 30940	85.5	- 51271
54.0	- 90276	65.0	- 40148	75.5	- 60479	86.0	- 80811
54.5	32.19816	65.5	- 69687	76.0	- 90019	86.5	51.10350
55.0	- 49356	66.0	- 99227	76.5	45.19558	87.0	- 39890
55.5	- 78895	66.5	39.28766	77.0	- 49098	87.5	- 69430
56.0	33.08435	67.0	- 58306	77.5	- 78638	88.0	- 98969
56.5	- 37974	67.5	- 87846	78.0	46.08177	88.5	52.28509
57.0	- 67514	68.0	40.17385	78.5	- 37717	89.0	- 58048
57.5	- 97054	68.5	- 46925	79.0	- 67256	89.5	- 87588
58.0	34.26593	69.0	- 76464	79.5	- 96796	90.0	53.17128
58.5	- 56133	69.5	41.06004	80.0	47.26336	90.5	- 46667
59.0	- 85672	70.0	- 35544	80.5	- 55875	91.0	- 76207
59.5	35.15212	70.5	- 65083	81.0	- 85415	91.5	54.05746
60.0	- 44752	71.0	- 94623	81.5	48.14954	92.0	- 35286

Nitrate de soude.5^{cc} liqueur normale donnent 92^{cc},5 de AzO³.1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0543529}{92,5} = 0^{\text{gr}},000587598$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.37990	61.0	35.84347	72.0	42.30705	82.5	48.47683
50.5	- 67369	61.5	36.13727	72.5	- 60085	83.0	- 77063
51.0	- 96749	62.0	- 43107	73.0	- 89465	83.5	49.06443
51.5	30.26129	62.5	- 72487	73.5	43.18845	84.0	- 35823
52.0	- 55509	63.0	37.01867	74.0	- 48225	84.5	- 65203
52.5	- 88489	63.5	- 31247	74.5	- 77605	85.0	- 94583
53.0	31.14269	64.0	- 60627	75.0	44.06985	85.5	50.23962
53.5	- 43649	64.5	- 90007	75.5	- 36364	86.0	- 53342
54.0	- 73029	65.0	38.19387	76.0	- 65744	86.5	- 82722
54.5	32.02409	65.5	- 48766	76.5	- 95124	87.0	51.12102
55.0	- 31789	66.0	- 78146	77.0	45.24504	87.5	- 41482
55.5	- 61168	66.5	39.07526	77.5	- 53884	88.0	- 70862
56.0	- 90548	67.0	- 36906	78.0	- 83264	88.5	52.00242
56.5	33.19928	67.5	- 66286	78.5	46.12644	89.0	- 29622
57.0	- 49308	68.0	- 95666	79.0	- 42024	89.5	- 59002
57.5	- 78688	68.5	40.25046	79.5	- 71404	90.0	- 88382
58.0	34.08068	69.0	- 54426	80.0	47.00784	90.5	53.17761
58.5	- 37448	69.5	- 83806	80.5	- 30163	91.0	- 47141
59.0	- 66828	70.0	41.13186	81.0	- 59543	91.5	- 76521
59.5	- 96208	70.5	- 42565	81.5	- 88923	92.0	54.05901
60.0	35.25588	71.0	- 71945	82.0	48.18303	92.5	- 35281
60.5	- 54967	71.5	42.01325				

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 98^{cc} de AzO².1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{98} = 0\text{gr},000584439$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.22195	61.0	35.65077	72.0	42.07960	83.0	48.50843
50.5	- 51416	61.5	- 94299	72.5	- 37182	83.5	- 80065
51.0	- 80638	62.0	36.23521	73.0	- 66404	84.0	49.09287
51.5	30.09860	62.5	- 52743	73.5	- 95626	84.5	- 38509
52.0	- 39082	63.0	- 81975	74.0	43.24848	85.0	- 67731
52.5	- 68304	63.5	37.11187	74.5	- 54070	85.5	- 96953
53.0	- 97526	64.0	- 40409	75.0	- 83292	86.0	50.26175
53.5	31.26748	64.5	- 69631	75.5	44.12514	86.5	- 55397
54.0	- 55970	65.0	- 98853	76.0	- 41736	87.0	- 84619
54.5	- 85192	65.5	38.28075	76.5	- 70958	87.5	51.13841
55.0	32.14414	66.0	- 57297	77.0	45.00180	88.0	- 43063
55.5	- 43636	66.5	- 86519	77.5	- 29402	88.5	- 72285
56.0	- 72858	67.0	39.15741	78.0	- 58624	89.0	52.01507
56.5	33.02080	67.5	- 44963	78.5	- 87846	89.5	- 30729
57.0	- 31302	68.0	- 74185	79.0	46.17068	90.0	- 59951
57.5	- 60524	68.5	40.03407	79.5	- 46290	90.5	- 89172
58.0	- 89746	69.0	- 32629	80.0	- 75512	91.0	53.18394
58.5	34.18968	69.5	- 61851	80.5	47.04733	91.5	- 47616
59.0	- 48190	70.0	- 91073	81.0	- 33955	92.0	- 76838
59.5	- 77412	70.5	41.20294	81.5	- 63177	92.5	54.06060
60.0	35.06634	71.0	- 49516	82.0	- 92399	93.0	- 35282
60.5	- 35855	71.5	- 78738	82.5	48.21621		

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 93^{cc},5 de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0513529}{93,5} = 0^{\text{gr}},000581314$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.06570	61.0	35.46015	72.0	41.85460	83.0	48.24906
50.5	- 35635	61.5	- 75081	72.5	42.14526	83.5	- 53971
51.0	- 64701	62.0	36.04146	73.0	- 43592	84.0	- 83037
51.5	- 93767	62.5	- 33212	73.5	- 72657	84.5	49.12103
52.0	30.22832	63.0	- 62278	74.0	43.01723	85.0	- 41169
52.5	- 51898	63.5	- 91343	74.5	- 30789	85.5	- 70234
53.0	- 80964	64.0	37.20409	75.0	- 59855	86.0	- 99300
53.5	31.10029	64.5	- 49475	75.5	- 89920	86.5	50.28366
54.0	- 39095	65.0	- 78541	76.0	44.17986	87.0	- 57431
54.5	- 68161	65.5	38.07606	76.5	- 47052	87.5	- 86497
55.0	- 97227	66.0	- 36672	77.0	- 76117	88.0	51.15563
55.5	32.26292	66.5	- 65738	77.5	45.05183	88.5	- 44628
56.0	- 55358	67.0	- 94803	78.0	- 34249	89.0	- 73694
56.5	- 84424	67.5	39.23869	78.5	- 63314	89.5	52.02760
57.0	33.13489	68.0	- 52935	79.0	- 92380	90.0	- 31826
57.5	- 42555	68.5	- 82000	79.5	46.21446	90.5	- 60891
58.0	- 71621	69.0	40.11066	80.0	- 50512	91.0	- 89957
58.5	34.00686	69.5	- 40132	80.5	- 79577	91.5	53.19023
59.0	- 29752	70.0	- 69198	81.0	47.08643	92.0	- 48088
59.5	- 58818	70.5	- 98263	81.5	- 37709	92.5	- 77154
60.0	- 87884	71.0	41.27329	82.0	- 66774	93.0	54.06220
60.5	35.16949	71.5	- 56395	82.5	- 95840	93.5	- 35285

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 94^{cc} de AzO³.

1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0543529}{94} = 0^{\text{sr}},000578222$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.91110	61.5	35.56065	72.5	41.92109	83.5	48.28153
50.5	29.20021	62.0	- 84976	73.0	42.21020	84.0	- 57064
51.0	- 48932	62.5	36.13887	73.5	- 49931	84.5	- 85975
51.5	- 77843	63.0	- 42798	74.0	- 78842	85.0	49.14887
52.0	30.06754	63.5	- 71709	74.5	43.07754	85.5	- 43798
52.5	- 35665	64.0	37.00620	75.0	- 36665	86.0	- 72709
53.0	- 64576	64.5	- 29531	75.5	- 66576	86.5	50.01620
53.5	- 93487	65.0	- 58443	76.0	- 94487	87.0	- 30531
54.0	31.22398	65.5	- 87354	76.5	44.23398	87.5	- 59442
54.5	- 51309	66.0	38.16265	77.0	- 52309	88.0	- 88353
55.0	- 80221	66.5	- 45176	77.5	- 81220	88.5	51.17264
55.5	32.09132	67.0	- 74086	78.0	45.10131	89.0	- 46175
56.0	- 38043	67.5	39.02998	78.5	- 39042	89.5	- 75086
56.5	- 66954	68.0	- 31909	79.0	- 67953	90.0	52.03998
57.0	- 95865	68.5	- 60820	79.5	- 96864	90.5	- 32909
57.5	33.24776	69.0	- 89731	80.0	46.25776	91.0	- 61820
58.0	- 53687	69.5	40.18642	80.5	- 54687	91.5	- 99731
58.5	- 82598	70.0	- 47554	81.0	- 83598	92.0	53.29642
59.0	34.11509	70.5	- 76465	81.5	47.12509	92.5	- 48553
59.5	- 40420	71.0	41.05376	82.0	- 41420	93.0	- 77464
60.0	- 69332	71.5	- 34287	82.5	- 70331	93.5	54.06375
60.5	- 98243	72.0	- 63198	83.0	- 99242	94.0	- 35286
61.0	35.27154						

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 94^{cc},5 de AzO³.

1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0543529}{94,5} = 0^{\text{gr}},000575162$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.75810	61.5	35.37246	73.0	41.98682	84.0	48.31360
50.5	29.04568	62.0	- 66004	73.5	42.27440	84.5	- 60118
51.0	- 33326	62.5	- 94762	74.0	- 56198	85.0	- 88877
51.5	- 62084	63.0	36.23520	74.5	- 84956	85.5	49.17635
52.0	- 90842	63.5	- 52278	75.0	43.13715	86.0	- 46393
52.5	30.19600	64.0	- 81036	75.5	- 42473	86.5	- 75151
53.0	- 48358	64.5	37.09794	76.0	- 71231	87.0	50.03909
53.5	- 77116	65.0	- 38553	76.5	- 99989	87.5	- 32667
54.0	31.05874	65.5	- 67311	77.0	44.28747	88.0	- 61425
54.5	- 34632	66.0	- 96069	77.5	- 57505	88.5	- 90183
55.0	- 63391	66.5	38.24827	78.0	- 86263	89.0	51.18941
55.5	- 92149	67.0	- 53585	78.5	45.15021	89.5	- 47699
56.0	32.20907	67.5	- 82343	79.0	- 43779	90.0	- 76458
56.5	- 49665	68.0	39.11101	79.5	- 72537	90.5	52.05216
57.0	- 78423	68.5	- 39859	80.0	46.01296	91.0	- 33974
57.5	33.07181	69.0	- 68617	80.5	- 30054	91.5	- 62732
58.0	- 35939	69.5	- 97375	81.0	- 58812	92.0	- 91490
58.5	- 64697	70.0	40.26134	81.5	- 87570	92.5	53.20248
59.0	- 93455	70.5	- 54892	82.0	47.16328	93.0	- 49006
59.5	34.22213	71.0	- 83650	82.5	- 45086	93.5	- 77764
60.0	- 50972	71.5	41.12408	83.0	- 73844	94.0	54.06522
60.5	- 79730	72.0	- 41166	83.5	48.02602	94.5	- 35280
61.0	35.08488	72.5	- 69924				

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 95^{cc} de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{95} = 0\text{sr},000572135$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.60675	61.5	35.18630	73.0	41.76585	84.5	48.34540
50.5	- 89281	62.0	- 47237	73.5	42.05192	85.0	- 63147
51.0	29.17888	62.5	- 75843	74.0	- 33799	85.5	- 91754
51.5	- 46495	63.0	36.04450	74.5	- 62405	86.0	49.20361
52.0	- 75102	63.5	- 33057	75.0	- 91012	86.5	- 48967
52.5	30.03708	64.0	- 61664	75.5	43.19619	87.0	- 77574
53.0	- 32315	64.5	- 90270	76.0	- 48226	87.5	50.06181
53.5	- 60922	65.0	37.18877	76.5	- 76832	88.0	- 34788
54.0	- 89529	65.5	- 47484	77.0	44.05439	88.5	- 63394
54.5	31.18135	66.0	- 76091	77.5	- 34046	89.0	- 92001
55.0	- 46742	66.5	38.04697	78.0	- 62653	89.5	51.20608
55.5	- 75349	67.0	- 33304	78.5	- 91259	90.0	- 49215
56.0	32.03956	67.5	- 61911	79.0	45.19866	90.5	- 77821
56.5	- 32562	68.0	- 90518	79.5	- 48473	91.0	52.06428
57.0	- 61169	68.5	39.19124	80.0	- 77080	91.5	- 35035
57.5	- 89776	69.0	- 47731	80.5	46.05686	92.0	- 63642
58.0	33.18383	69.5	- 76338	81.0	- 34293	92.5	- 92248
58.5	- 46989	70.0	40.04945	81.5	- 62900	93.0	53.20855
59.0	- 75596	70.5	- 33551	82.0	- 91507	93.5	- 49462
59.5	34.04203	71.0	- 62158	82.5	47.20113	94.0	- 78069
60.0	- 32810	71.5	- 90765	83.0	- 48720	94.5	54.06675
60.5	- 61416	72.0	41.19372	83.5	- 77327	95.0	- 35282
61.0	- 90023	72.5	- 47978	84.0	48.05934		

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 95^{cc},5 de AzO³.1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0513529}{95,5} = 0^{\text{sr}},000569140$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.45700	61.5	35.00211	73.0	41.54722	84.5	48.09233
50.5	- 74157	62.0	- 28668	73.5	- 83179	85.0	- 37690
51.0	29.02614	62.5	- 57125	74.0	42.11636	85.5	- 66147
51.5	- 31071	63.0	- 85582	74.5	- 40093	86.0	- 94604
52.0	- 59528	63.5	36.14039	75.0	- 68550	86.5	49.23061
52.5	- 87985	64.0	- 42496	75.5	- 97007	87.0	- 51518
53.0	30.16442	64.5	- 70953	76.0	43.25464	87.5	- 79975
53.5	- 44899	65.0	- 99410	76.5	- 53921	88.0	50.08432
54.0	- 73356	65.5	37.27867	77.0	- 82378	88.5	- 36889
54.5	31.01813	66.0	- 56324	77.5	44.10835	89.0	- 65346
55.0	- 30270	66.5	- 84781	78.0	- 39292	89.5	- 93803
55.5	- 58727	67.0	38.13238	78.5	- 67749	90.0	51.22260
56.0	- 87184	67.5	- 41695	79.0	- 96206	90.5	- 50717
56.5	32.15641	68.0	- 70152	79.5	45.24663	91.0	- 79174
57.0	- 44098	68.5	- 98609	80.0	- 53120	91.5	52.07631
57.5	- 72555	69.0	39.27066	80.5	- 81577	92.0	- 36088
58.0	33.01012	69.5	- 55523	81.0	46.10034	92.5	- 64545
58.5	- 29469	70.0	- 83980	81.5	- 38491	93.0	- 93002
59.0	- 57926	70.5	40.12437	82.0	- 66948	93.5	53.21459
59.5	- 86383	71.0	- 40894	82.5	- 95405	94.0	- 49916
60.0	34.14840	71.5	- 69351	83.0	47.23862	94.5	- 78373
60.5	- 43297	72.0	- 97808	83.5	- 52319	95.0	54.06830
61.0	- 71754	72.5	41.26265	84.0	- 80776	95.5	- 35287

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 96^{cc} de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0548529}{96} = 0\text{gr},000566176$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.30880	62.0	35.10291	73.5	41.61393	85.0	48.12496
50.5	- 59188	62.5	- 38600	74.0	- 89702	85.5	- 40804
51.0	- 87497	63.0	- 66908	74.5	42.18011	86.0	- 69113
51.5	29.15806	63.5	- 95217	75.0	- 46320	86.5	- 97422
52.0	- 44115	64.0	36.23526	75.5	- 74628	87.0	49.25731
52.5	- 72424	64.5	- 51835	76.0	43.02937	87.5	- 54040
53.0	30.00732	65.0	- 80144	76.5	- 31246	88.0	- 82348
53.5	- 29041	65.5	37.08452	77.0	- 59555	88.5	50.10657
54.0	- 57350	66.0	- 36761	77.5	- 87864	89.0	- 38166
54.5	- 85659	66.5	- 65070	78.0	44.16172	89.5	- 67275
55.0	31.13968	67.0	- 93379	78.5	- 44481	90.0	- 95584
55.5	- 42276	67.5	38.21688	79.0	- 72790	90.5	51.23892
56.0	- 70585	68.0	- 49996	79.5	45.01099	91.0	- 52201
56.5	- 98894	68.5	- 78305	80.0	- 29408	91.5	- 80510
57.0	32.27203	69.0	39.06614	80.5	- 57716	92.0	52.08819
57.5	- 55512	69.5	- 34923	81.0	- 86025	92.5	- 37128
58.0	- 83820	70.0	- 63232	81.5	46.14334	93.0	- 65436
58.5	33.12129	70.5	- 91540	82.0	- 42643	93.5	- 93745
59.0	- 40438	71.0	40.19849	82.5	- 70952	94.0	53.22054
59.5	- 68747	71.5	- 48158	83.0	- 99260	94.5	- 50363
60.0	- 97056	72.0	- 76467	83.5	47.27569	95.0	- 78672
60.5	34.25364	72.5	41.04776	84.0	- 55878	95.5	54.06980
61.0	- 53673	73.0	- 33084	84.5	- 84187	96.0	- 35289
61.5	- 81982						

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 96^{co},5 de AzO³.1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0543529}{96,5} = 0_{gr},000563242$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.16210	62.0	34.92100	74.0	41.67990	85.5	48.15719
50.5	- 44372	62.5	35.20262	74.5	- 96152	86.0	- 43881
51.0	- 72534	63.0	- 48424	75.0	42.24315	86.5	- 72043
51.5	29.00696	63.5	- 76586	75.5	- 52477	87.0	49.00205
52.0	- 28858	64.0	36.04748	76.0	- 80639	87.5	- 28367
52.5	- 57020	64.5	- 32910	76.5	43.08801	88.0	- 56529
53.0	- 85182	65.0	- 61073	77.0	- 36963	88.5	- 84691
53.5	30.13344	65.5	- 89235	77.5	- 65125	89.0	50.12853
54.0	- 41506	66.0	37.17397	78.0	- 93287	89.5	- 41015
54.5	- 69668	66.5	- 45559	78.5	44.21449	90.0	- 69178
55.0	- 97831	67.0	- 73721	79.0	- 49611	90.5	- 97340
55.5	31.25993	67.5	38.01883	79.5	- 77773	91.0	51.25502
56.0	- 54155	68.0	- 30045	80.0	45.05936	91.5	- 53664
56.5	- 82317	68.5	- 58207	80.5	- 34098	92.0	- 81826
57.0	32.10479	69.0	- 86369	81.0	- 62260	92.5	52.09988
57.5	- 38641	69.5	39.14531	81.5	- 90422	93.0	- 38150
58.0	- 66803	70.0	- 42694	82.0	46.18584	93.5	- 66312
58.5	- 94965	70.5	- 70856	82.5	- 46746	94.0	- 94474
59.0	33.23127	71.0	- 99018	83.0	- 74908	94.5	53.22636
59.5	- 51289	71.5	40.27180	83.5	47.03070	95.0	- 50799
60.0	- 79452	72.0	- 55342	84.0	- 31232	95.5	- 78961
60.5	34.07614	72.5	- 83504	84.5	- 59394	96.0	54.07123
61.0	- 35776	73.0	41.11666	85.0	- 87557	96.5	- 35285
61.5	- 63938	73.5	- 39828				

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 97^{cc} de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{97} = 0^{\text{gr}},000560339$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.01695	62.0	34.74101	74.0	41.46508	86.0	48.18915
50.5	- 29711	62.5	35.02118	74.5	- 74525	86.5	- 46932
51.0	- 57728	63.0	- 30135	75.0	42.02542	87.0	- 74949
51.5	- 85745	63.5	- 58152	75.5	- 80559	87.5	49.02966
52.0	29.13762	64.0	- 86169	76.0	- 58576	88.0	- 30983
52.5	- 41779	64.5	36.14186	76.5	- 86593	88.5	- 59000
53.0	- 69796	65.0	- 42203	77.0	43.14610	89.0	- 87017
53.5	- 97813	65.5	- 70220	77.5	- 42627	89.5	50.15034
54.0	30.25830	66.0	- 98237	78.0	- 70644	90.0	- 43051
54.5	- 53847	66.5	37.26254	78.5	- 98661	90.5	- 71067
55.0	- 81864	67.0	- 54271	79.0	44.26678	91.0	- 99084
55.5	31.09881	67.5	- 82288	79.5	- 54695	91.5	51.27101
56.0	- 37898	68.0	38.10305	80.0	- 82712	92.0	- 55118
56.5	- 65915	68.5	- 38322	80.5	45.10728	92.5	- 83135
57.0	- 93932	69.0	- 66339	81.0	- 38745	93.0	52.11152
57.5	32.21949	69.5	- 94356	81.5	- 66762	93.5	- 39169
58.0	- 49966	70.0	39.22373	82.0	- 94779	94.0	- 67186
58.5	- 77983	70.5	- 50389	82.5	46.22796	94.5	- 95203
59.0	33.06000	71.0	- 78406	83.0	- 50813	95.0	53.23220
59.5	- 34017	71.5	40.06423	83.5	- 78830	95.5	- 51237
60.0	- 62034	72.0	- 34440	84.0	47.06847	96.0	- 79254
60.5	- 90050	72.5	- 62457	84.5	- 34864	96.5	54.07271
61.0	34.18067	73.0	- 90474	85.0	- 62881	97.0	- 35288
61.5	- 46084	73.5	41.18491	85.5	- 90898		

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 97^{cc},5 de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0513529}{97,5} = 0,000527165$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.87325	62.0	34.56283	74.0	41.25241	86.0	47.94199
50.5	28.15198	62.5	- 84156	74.5	- 53114	86.5	48.22072
51.0	- 43071	63.0	35.12029	75.0	- 80987	87.0	- 49945
51.5	- 70944	63.5	- 39902	75.5	42.08860	87.5	- 77818
52.0	- 98818	64.0	- 67776	76.0	- 36734	88.0	49.05692
52.5	29.26691	64.5	- 95649	76.5	- 64607	88.5	- 33565
53.0	- 54564	65.0	36.23522	77.0	- 92480	89.0	- 61438
53.5	- 82437	65.5	- 51395	77.5	43.20353	89.5	- 89311
54.0	30.10311	66.0	- 79269	78.0	- 48227	90.0	50.17185
54.5	- 38184	66.5	37.07142	78.5	- 76100	90.5	- 45081
55.0	- 66057	67.0	- 35015	79.0	44.03973	91.0	- 72931
55.5	- 93930	67.5	- 62888	79.5	- 31846	91.5	- 00804
56.0	31.21804	68.0	- 90762	80.0	- 59720	92.0	51.28678
56.5	- 49677	68.5	38.18635	80.5	- 87593	92.5	- 56551
57.0	- 77550	69.0	- 46508	81.0	45.15466	93.0	- 84424
57.5	32.05423	69.5	- 74381	81.5	- 43339	93.5	52.12297
58.0	- 33297	70.0	39.02255	82.0	- 71213	94.0	- 40171
58.5	- 61170	70.5	- 30128	82.5	- 99086	94.5	- 68044
59.0	- 89043	71.0	- 58001	83.0	46.26959	95.5	- 95917
59.5	33.16916	71.5	- 85874	83.5	- 54832	95.0	53.23790
60.0	- 44790	72.0	40.13748	84.0	- 82706	96.0	- 51664
60.5	- 72663	72.5	- 41621	84.5	47.10579	96.5	- 79537
61.0	34.00536	73.0	- 69494	85.0	- 38452	97.0	54.07410
61.5	- 28409	73.5	- 97367	85.5	- 66325	97.5	- 35283

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 98^{cc} de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{98} = 0^{\text{gr}},000554621$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.73105	62.5	34.66381	74.5	41.31926	86.5	47.97471
50.5	28.00836	63.0	- 94112	75.0	- 59657	87.0	48.25202
51.0	- 28567	63.5	35.21843	75.5	- 87388	87.5	- 52933
51.5	- 56298	64.0	- 49574	76.0	42.15119	88.0	- 80664
52.0	- 84029	64.5	- 77305	76.5	- 42850	88.5	49.08395
52.5	29.11760	65.0	36.05036	77.0	- 70581	89.0	- 36126
53.0	- 39491	65.5	- 32767	77.5	- 98312	89.5	- 63857
53.5	- 67222	66.0	- 60498	78.0	43.26043	90.0	- 91589
54.0	- 94953	66.5	- 88229	78.5	- 53774	90.5	50.19320
54.5	30.22684	67.0	37.15960	79.0	- 81505	91.0	- 47051
55.0	- 50415	67.5	- 43691	79.5	44.09236	91.5	- 74782
55.5	- 78146	68.0	- 71422	80.0	- 36968	92.0	51.02513
56.0	31.05877	68.5	- 99153	80.5	- 64699	92.5	- 30244
56.5	- 33608	69.0	38.26884	81.0	- 92430	93.0	- 57975
57.0	- 61339	69.5	- 54615	81.5	45.20161	93.5	- 85706
57.5	- 89070	70.0	- 82347	82.0	- 47892	94.0	52.13437
58.0	32.16801	70.5	39.10078	82.5	- 75623	94.5	- 41168
58.5	- 44532	71.0	- 37809	83.0	46.03354	95.0	- 68899
59.0	- 72263	71.5	- 65540	83.5	- 31085	95.5	- 96630
59.5	- 99994	72.0	- 93271	84.0	- 58816	96.0	53.24361
60.0	33.27726	72.5	40.21002	84.5	- 86547	96.5	- 52092
60.5	- 55457	73.0	- 48733	85.0	47.14278	97.0	- 79823
61.0	- 83188	73.5	- 76464	85.5	- 42009	97.5	54.07554
61.5	34.10919	74.0	41.04195	86.0	- 69740	98.0	- 35285
62.0	- 38650						

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 98^{cc},5 de AzO³.1^{cc} de AzO³ contient $\frac{0,0543529}{98,5} = 0^{\text{gr}},000551806$ azote.

AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.	AzO ³	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.59030	62.5	34.48787	75.0	41.38545	87.0	48.00712
50.5	- 86620	63.0	- 76377	75.5	- 66135	87.5	- 28302
51.0	28.14210	63.5	35.03968	76.0	- 93725	88.0	- 55892
51.5	- 41800	64.0	- 31558	76.5	42.21315	88.5	- 83483
52.0	- 69391	64.5	- 59148	77.0	- 48906	89.0	49.11073
52.5	- 96981	65.0	- 86739	77.5	- 76496	89.5	- 38663
53.0	29.24571	65.5	36.14329	78.0	43.04086	90.0	- 66254
53.5	- 52162	66.0	- 41919	78.5	- 31677	90.5	- 93844
54.0	- 79752	66.5	- 69509	79.0	- 59267	91.0	50.21434
54.5	30.07342	67.0	- 97100	79.5	- 86857	91.5	- 49024
55.0	- 34933	67.5	37.24690	80.0	44.14448	92.0	- 76615
55.5	- 62523	68.0	- 52280	80.5	- 42038	92.5	51.04205
56.0	- 90113	68.5	- 79871	81.0	- 69628	93.0	- 31795
56.5	31.17703	69.0	38.07461	81.5	- 97218	93.5	- 59386
57.0	- 45294	69.5	- 35051	82.0	45.24809	94.0	- 86976
57.5	- 72884	70.0	- 62642	82.5	- 52399	94.5	52.14566
58.0	32.00474	70.5	- 90232	83.0	- 79989	95.0	- 42157
58.5	- 28065	71.0	39.17822	83.5	46.07580	95.5	- 69747
59.0	- 55655	71.5	- 45412	84.0	- 35170	96.0	- 97337
59.5	- 83245	72.0	- 73003	84.5	- 62760	96.5	53.24927
60.0	33.10836	72.5	40.00593	85.0	- 90351	97.0	- 52518
60.5	- 38426	73.0	- 28183	85.5	47.17941	97.5	- 80108
61.0	- 66016	73.5	- 55774	86.0	- 45531	98.0	54.07698
61.5	- 93606	74.0	- 83364	86.5	- 73121	98.5	- 35289
62.0	34.21197	74.5	41.10954				

Nitrate de soude.

5^{cc} de liqueur normale donnent 99^{cc} de AzO².

1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0543529}{99} = 0^{\text{sr}},000549019$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mrg.
50.0	27.45095	62.5	34.31368	75.0	41.17642	87.5	48.03916
50.5	- 72545	63.0	- 58819	75.5	- 45093	88.0	- 31367
51.0	- 99996	63.5	- 86270	76.0	- 72544	88.5	- 58818
51.5	28.27447	64.0	35.13721	76.5	- 99995	89.0	- 86269
52.0	- 54898	64.5	- 41172	77.0	42.27446	89.5	49.13720
52.5	- 82349	65.0	- 68623	77.5	- 54897	90.0	- 41171
53.0	29.09800	65.5	- 96074	78.0	- 82348	90.5	- 68621
53.5	- 37251	66.0	36.23525	78.5	43.09799	91.0	- 96072
54.0	- 64702	66.5	- 50976	79.0	- 37250	91.5	50.23523
54.5	- 92153	67.0	- 78427	79.5	- 64701	92.0	- 50974
55.0	30.19604	67.5	37.05878	80.0	- 92152	92.5	- 78425
55.5	- 47055	68.0	- 33329	80.5	44.19602	93.0	51.05876
56.0	- 74506	68.5	- 60780	81.0	- 47053	93.5	- 33327
56.5	31.01957	69.0	- 88231	81.5	- 74504	94.0	- 60778
57.0	- 29408	69.5	38.15682	82.0	45.01955	94.5	- 88229
57.5	- 56859	70.0	- 43133	82.5	- 29406	95.0	52.15680
58.0	- 84310	70.5	- 70583	83.0	- 56857	95.5	- 43131
58.5	32.11761	71.0	- 98034	83.5	- 84308	96.0	- 70582
59.0	- 39212	71.5	39.25485	84.0	46.11759	96.5	- 98033
59.5	- 66663	72.0	- 52936	84.5	- 39210	97.0	53.25484
60.0	- 94114	72.5	- 80387	85.0	- 66661	97.5	- 52935
60.5	33.21564	73.0	40.0783	85.5	- 94112	98.0	- 80386
61.0	- 49015	73.5	- 35289	86.0	47.21563	98.5	54.07837
61.5	- 76466	74.0	- 62740	86.5	- 49014	99.0	- 35288
62.0	34.03917	74.5	- 90191	87.0	- 76465		

Nitrate de soude.5^{cc} de liqueur normale donnent 99^{cc},5 de AzO².1^{cc} de AzO² contient $\frac{0,0513529}{99,5} = 0\text{gr},000516260$ azote.

AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.	AzO ²	Azote.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.31300	62.5	34.14125	75.0	40.96950	87.5	47.79775
50.5	- 58613	63.0	- 41438	75.5	41.24263	88.0	48.07088
51.0	- 85926	63.5	- 68751	76.0	- 51576	88.5	- 34401
51.5	28.13239	64.0	- 96064	76.5	- 78889	89.0	- 61714
52.0	- 40552	64.5	35.23377	77.0	42.06202	89.5	- 89027
52.5	- 67865	65.0	- 50690	77.5	- 33515	90.0	49.16340
53.0	- 95178	65.5	- 78003	78.0	- 60828	90.5	- 43653
53.5	29.22491	66.0	36.05316	78.5	- 88141	91.0	- 70966
54.0	- 49804	66.5	- 32629	79.0	43.15454	91.5	- 98279
54.5	- 77117	67.0	- 59942	79.5	- 42767	92.0	50.25592
55.0	30.04430	67.5	- 87255	80.0	- 70080	92.5	- 52905
55.5	- 31743	68.0	37.14568	80.5	- 97393	93.0	- 80218
56.0	- 59056	68.5	- 41881	81.0	44.24706	93.5	51.07531
56.5	- 86369	69.0	- 69194	81.5	- 52019	94.0	- 34844
57.0	31.13682	69.5	- 96507	82.0	- 79332	94.5	- 62157
57.5	- 40995	70.0	38.23820	82.5	45.06645	95.0	- 89470
58.0	- 68308	70.5	- 51133	83.0	- 33958	95.5	52.16783
58.5	- 95621	71.0	- 78446	83.5	- 61271	96.0	- 44096
59.0	32.22934	71.5	39.05759	84.0	- 88584	96.5	- 71409
59.5	- 50247	72.0	- 33072	84.5	46.15897	97.0	- 98722
60.0	- 77560	72.5	- 60385	85.0	- 43210	97.5	53.26035
60.5	33.04873	73.0	- 87698	85.5	- 70523	98.0	- 53348
61.0	- 32186	73.5	40.15011	86.0	- 97836	98.5	- 80661
61.5	- 59499	74.0	- 42324	86.5	47.25149	99.0	54.07974
62.0	- 86812	74.5	- 69637	87.0	- 52062	99.5	- 35287

ERRATA.

Au lieu de :		Lisez :
Page	8, ligne 18, puisse	ne puisse pas.
—	19, — 10, potasse à 10° B	potasse à 40° B.
—	20, — 21, absorber d'acide carbonique	absorber d'humid
—	59, — 3, 613 grammes	61 ^{gr} ,3.
—	59, — 4, on étend l'eau	on étend d'eau.
—	68, — 8, et on élimine	et en élimine.
—	74, — 11, 7 millimètres	12 millimètres.
—	185, — 10, prussiate jaune	chromate de potas
—	315, — 13, acide tartrique	acide nitrique.
—	320, — 14, consistance de vapeur	consistance sirupe

E

24

25

26

27

28

29

30

EM

2

